

УДК 535.373.3:541.14:539.19

ЭФФЕКТЫ САМОСБОРКИ И МЕХАНИЗМЫ МЕЖХРОМОФОРНЫХ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПЕНТАДАХ ПОРФИРИНОВ© 2010 г. Е. И. Сагун\*, Э. И. Зенькевич\*\*, В. Н. Кнюкшто\*,  
А. М. Шульга\*, Н. В. Ивашин\*

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

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

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

Поступила в редакцию 23.07.2009 г.

В окончательной редакции 12.11.2009 г.

Осуществлена направленная самосборка наноразмерных структурно организованных пентад, включающих 5 тетрапиррольных макроциклов и основанных на двухточечном координационном взаимодействии 2 ковалентно связанных димеров Zn-порфиринов (гомо- и гетеродимеры) с молекулами свободного основания или Cu-комплекса *тетра*металопиридил-замещенного порфиринового экстралиганда в метилциклогексане при 295 К. С использованием теории функционала плотности (DFT) в приближении B3LYP/6-31g(d) проведена оптимизация геометрии пентады и установлены основные факторы, определяющие ее редокс-свойства. Методом ZINDO/S рассчитаны энергии нижних возбужденных состояний пентады и показано, что наличие в системе идентичных молекул способствует формированию экситонных состояний с различным вкладом компоненты с переносом заряда. Проведено исследование и определены константы скорости направленного переноса энергии ( $k_{ПЭ} \sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ) и фотоиндуцированного переноса электрона ( $k_{ФПЭЛ} \approx (1.8-6.0) \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ ), приводящего к формированию низколежащего состояния с переносом заряда (ПЗ-состояние). Обнаружено и изучено сильное влияние температуры растворителя на эффективность релаксационных процессов в исследуемых пентадных комплексах. Установлена роль низколежащего ПЗ-состояния и обменных *d*- $\pi$ -эффектов (Cu-содержащая пентада) в тушении флуоресценции пентадных комплексов.

## ВВЕДЕНИЕ

Молекулы тетрапиррольных соединений, отличающиеся широким набором структурных свойств, химических и оптических характеристик, являются удобными элементами при создании новых светочувствительных материалов с необходимыми свойствами для разработки элементной базы в молекулярной электронике и современных нанотехнологиях [1–5]. В последние годы получен ряд важных результатов, показывающих, что наноразмерные мультимолекулярные структуры на основе порфиринов и их металлокомплексов, характеризующиеся эффективными светособирающими свойствами (миграция энергии) и направленным фотоиндуцированным электронным транспортом, играют принципиальную роль в управлении многими природными процессами (фотосинтез и фоторецепция [6, 7], фотодинамическая терапия злокачественных новообразований [8] и т.д.), протекающими с высокой квантовой эффективностью даже при низких температурах [9]. Основная задача таких исследований связана с выяснением роли расстояний, природы и взаимной ориентации связующих молекулярных фрагментов (спейсеров), а также электронных свойств и числа взаимодействующих субъединиц, обеспечива-

ющих высокую эффективность и направленное протекание переноса энергии (ПЭ) и фотоиндуцированного переноса электрона (ФПЭЛ). В связи с этим актуальными являются исследование динамики релаксационных процессов и установление механизмов дистанционного электронного взаимодействия между молекулярными компонентами органических донорно-акцепторных наноструктур. Соответственно анализ путей и механизмов дезактивации возбужденных электронных состояний природных и искусственных мультимолекулярных систем следует проводить с учетом взаимного влияния структурных факторов и электронных свойств компонентов системы, а также температуры и параметров микроокружения.

В последние годы моделирование оптических свойств и первичных фотопроцессов протекающих *in vivo*, проводится на базе искусственных мультимолекулярных структурно организованных систем, основанных на тетрапиррольных соединениях, обеспечивающих высокоэффективный направленный ПЭ или ФПЭЛ [10–16]. Однако, несмотря на значительные успехи, достигнутые в этом направлении, многие вопросы, касающиеся, например, конкретных механизмов ПЭ, динамики и транспорта электрона на большие (до 15–

20 Å) расстояния с последующим эффективным разделением зарядов, остаются все еще до конца не решенными.

Перспективным направлением в формировании сложных модельных систем, основанном на принципах супрамолекулярной химии [17, 18], является использование самосборки или самоорганизации индивидуальных молекул в структурно организованные ансамбли различного строения. Нами была разработана и практически реализована методология формирования мультимолекулярных комплексов, основанная на одновременном использовании как ковалентного связывания (синтез химически связанных фенильным “спейсером” Zn-димеров порфиринов), так и самосборки нековалентного характера путем двухточечного координационного взаимодействия Zn-димера с молекулой лиганда по принципу “замок–ключ” [14–16]. Комбинированный подход к формированию самособирающихся наноразмерных ансамблей разного строения и контролируемого числа взаимодействующих тетрапиррольных макроциклов с известными спектрально-энергетическими и окислительно-восстановительными параметрами существенно расширяет возможности и перспективы применения их как систем, моделирующих ПЭ и ФПЭЛ *in vivo*. В этом случае сравнительный анализ полученных результатов для мультимолекулярных систем с изменяемыми структурными параметрами и физико-химическими свойствами, в которых ПЭ и ФПЭЛ играют важную роль в релаксации возбужденных электронных состояний, дает возможность изучить закономерности и установить механизмы дезактивации и трансформации энергии электронного возбуждения. В то же время такие исследования, проводимые для систем с известными структурными характеристиками, дают возможность анализа применимости различных теорий, описывающих ПЭ на малых межхромороформных расстояниях, а также ФПЭЛ с учетом свойств окружающей среды и конформационной динамики взаимодействующих субъединиц.

Изучение релаксационных процессов, протекающих в мультимолекулярных структурно организованных комплексах с участием гомо- и гетеродимеров Zn-порфиринов, представляет особый интерес, поскольку управление этими процессами позволяет формировать мультимолекулярные системы с четко выраженными антенными и электрон-транспортными свойствами. В этом случае получение новой информации о природе межхромороформных взаимодействий, влиянии центрального иона металла и конформационной динамики на релаксационные процессы является необходимым в силу многообразия явлений, развивающихся в таких системах, и возможностей их практического использования. Таким образом, обозначенные выше проблемы фундаментально-

го и прикладного характера составили круг задач, решаемых в данной работе.

В настоящей статье на основании теоретических расчетов и анализа спектрально-кинетических параметров люминесценции получена информация по оптимизированной геометрии, структуре электронных состояний и энергетике межхромороформных взаимодействий компонент пентады – самособирающейся наноразмерной молекулярной системы, включающей 5 тетрапиррольных макроциклов и основанной на двухточечном координационном взаимодействии 2 ковалентно связанных димеров Zn-порфиринов (гомо- и гетеродимеры) с молекулой тетраметаллопиридил-замещенного свободного основания или Cu-комплекса порфиринового экстралиганда. Проведено исследование и определены константы скорости направленного ПЭ и ФПЭЛ, приводящих к формированию состояния с переносом заряда (ПЗ-состояние). Обнаружено сильное влияние температуры растворителя, низлежащего ПЗ-состояния и обменных *d*–*π*-эффектов (Cu-содержащая пентада) на эффективность релаксационных процессов в исследуемых системах.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез исходного соединения октаэтилпорфирина, ОЕР, необходимого для получения димеров, был проведен по методикам, описанным в [19, 20]. В качестве базовых субъединиц, входящих в самособирающиеся структурно организованные системы, были использованы симметричный химический димер  $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}$ , а также несимметричный Zn-гетеродимер с двумя  $\pi$ -сопряженными тетрапиррольными макроциклами различной природы и строения  $\text{ZnOEP-Ph-ZnP(iso-PrPh)}_3$ . В этих димерах ковалентная связь между двумя  $\pi$ -сопряженными макроциклами обеспечивалась фенильным (Ph) спейсером. В гетеродимере  $\text{ZnOEP-Ph-ZnP(iso-PrPh)}_3$  молекула  $\text{ZnOEP-Ph}$  по энергетическим соображениям выступает донором (Д), а молекула  $\text{ZnP(iso-PrPh)}_3\text{Ph}$  – акцептором (А) энергии (и электрона). Синтез данных димеров проведен в соответствии с методиками, описанными в [21–23]. Очистка синтезированного химически связанного гетеродимера  $\text{ZnOEP-Ph-ZnP(iso-PrPh)}_3$  была проведена хроматографическим методом на колонках с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или силикагелем 40/60  $\mu$  (Merck).

При формировании пентадного комплекса, содержащего 5 тетрапиррольных макроциклов, использовался эффект самосборки, основанный на координационном взаимодействии обоих центральных ионов  $\text{Zn}^{2+}$  двух димеров с четырьмя атомами азота (N) мезопиридильных заместителей тетрапиррольного экстралиганда (L). Для

формирования пентады в качестве экстралигандов, синтез которых описан ранее [14, 21–23], были использованы мономер свободного основания порфирина ( $H_2P$ ) и его медный комплекс ( $CuP$ ), имеющие пиридилные заместители ( $Pyr$ )<sub>n</sub> в мезоположениях макроцикла, в которых атомы N находились в *мета*положении четырех пиридилных колец  $H_2P(m-Pyr)_4$  и  $CuP(m-Pyr)_4$  соответственно.

Отличительной особенностью самосборки структурно организованных пентадных комплексов порфиринов является именно двухточечная координация, т.е. одновременное участие обоих центральных ионов  $Zn^{2+}$  двух химических димеров во взаимодействии с четырьмя атомами N пиридилных заместителей экстралиганда (реализация аллостерического эффекта [14]). При этом было важно обеспечить не только собственно взаимодействие  $d_z^2$ -орбитали иона  $Zn^{2+}$  с неподеленной парой электронов атома N, но и соответствующую корреляцию в расстояниях  $R_{Zn-Zn}$  между ионами  $Zn^{2+}$  в димере и  $l$  между атомами N пиридилных колец в экстралиганде.

Формирование самособирающихся пентадных комплексов происходило при титровании разбавленных растворов ( $C \sim 5 \times 10^{-7} - 8 \times 10^{-6}$  М) химических Zn-димеров порфиринов концентрированными ( $C \sim 3 \times 10^{-5} - 1.6 \times 10^{-4}$  М) растворами экстралигандов. Экспериментальное определение константы комплексообразования  $K_C$  было проведено на основе спектрально-люминесцентных измерений в ходе титрования по методике, изложенной нами ранее [14, 21, 22]:

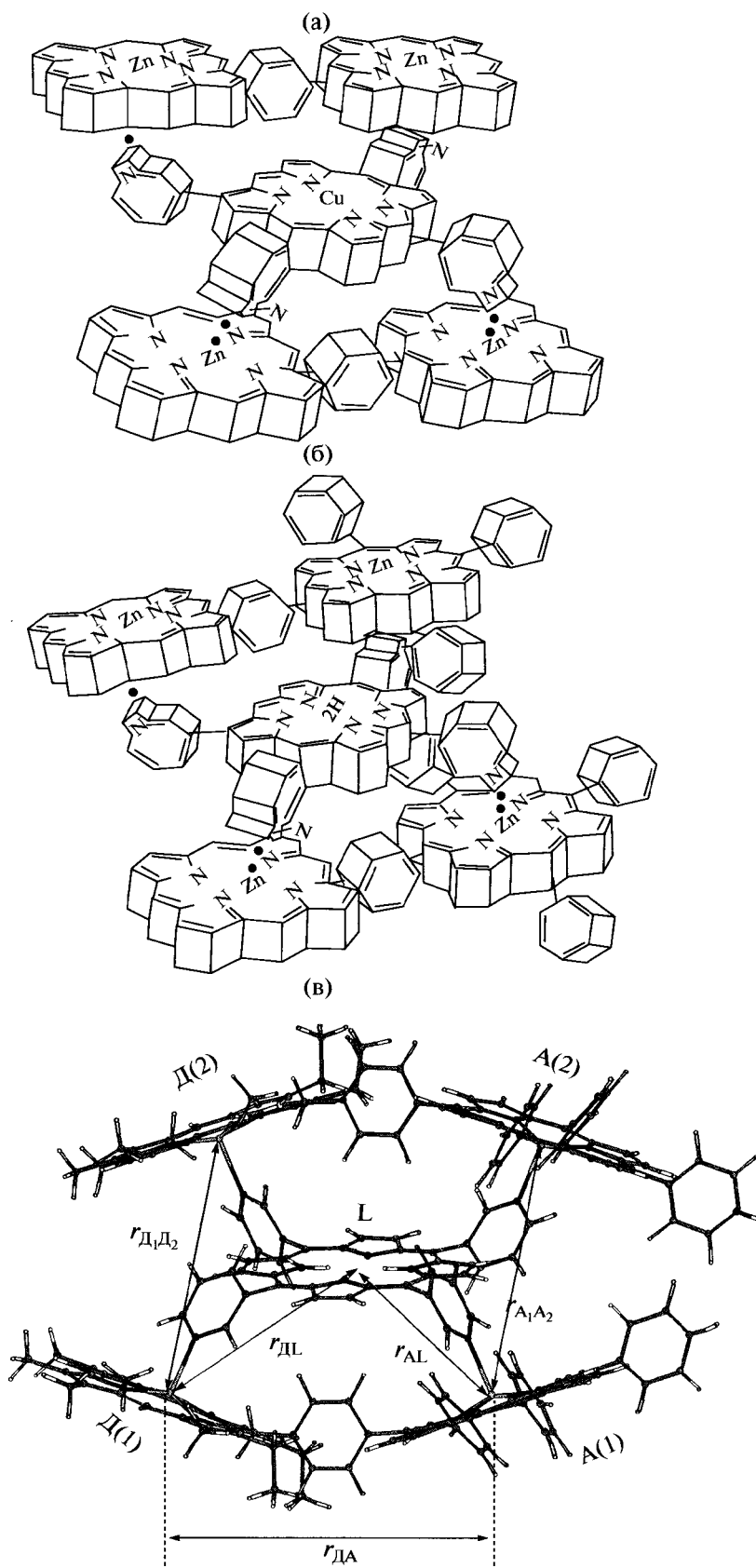
$$K_C = (1 - \beta)[C_{Zn-д}^0 \beta(x + \beta - 1)]^{-1}, \quad (1)$$

где  $x = C_L/C_{Zn-д}^0$ ,  $\beta = I/I_0$ ,  $C_{Zn-д}^0$  – исходная концентрация Zn-димера,  $C_L$  – переменная концентрация добавляемого лиганда,  $I_0$  и  $I$  – интегральные интенсивности флуоресценции Zn-димера до и в процессе титрования соответственно. Экспериментально определенная константа  $K_C$  при формировании пентад  $2[ZnOEP-Ph-ZnP(iso-PrPh)_3] \otimes H_2P(m-Pyr)_4$  и  $2[(ZnOEP)_2Ph] \otimes CuP(m-Pyr)_4$  при 295 К в метилциклогексане составляет величину  $1.0 \times 10^7$  М<sup>-1</sup>. Эта величина на полтора–два порядка выше значений констант равновесия

обычных пиридинатных комплексов этих же димеров [21, 22], что можно связать с проявлением аллостерических эффектов при самосборке за счет двухточечной экстраординации каждого димера.

На рис. 1 приведено схематическое представление исследуемых пентадных комплексов  $2[(ZnOEP)_2Ph] \otimes CuP(m-Pyr)_4$  (рис. 1а, тип I) и  $2[ZnOEP-Ph-ZnP(iso-PrPh)_3] \otimes H_2P(m-Pyr)_4$  (рис. 1б, тип II). Для оценок молекулярных радиусов  $r_D$  и  $r_A$  и межцентровых расстояний  $r$  ( $r_{DA}$ ,  $r_{DL}$ ,  $r_{AL}$ ) в рассматриваемых комплексах, а также учета взаимной ориентации взаимодействующих макроциклов использовались параметры, полученные на основании оптимизации геометрии исследуемых мультимолекулярных комплексов. В расчете геометрии использованы стандартные методы, процедуры и критерии, реализованные в пакете программ Gaussian 03 [24]. Геометрия исследованных молекул и комплексов, а также молекулярные орбитали (МО) визуализировались программой Molekel 4.3 [25]. Полная оптимизация геометрии тетрафенилпорфирина (ТФП) и его *димета*- и *тетрамета*пиридил-замещенных аналогов проводилась методом функционала плотности (DFT) с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [26–28] и базисного набора 6-31G(d) на всех атомах. В этом же приближении проводились расчеты геометрии пентады. С целью упрощения расчетов этильные группы донорной компоненты гетеродимера (ZnOEP-Ph), расположенные не в непосредственной близости от фенильного спейсера и не участвующие в стерических взаимодействиях с ним, заменены на метильные. Геометрия этой модели была оптимизирована полностью, при этом на начальном этапе были использованы структурные данные для триады [29]. По данным оптимизации геометрические параметры пентады незначительно отличаются от таковых для ранее исследованной триады [29]. Оптимизированная структура пентадного комплекса типа II  $2[ZnOEP-Ph-ZnP(iso-PrPh)_3] \otimes H_2P(m-Pyr)_4$  представлена на рис. 1в. В расчетах энергии возбужденных состояний использовался метод ZINDO/S [30]. Поскольку состав верхних заполненных (ВЗМО) и нижних вакантных орбиталей (НВМО) для пентады и триады различен, расчеты прово-

**Рис. 1.** Схематическое представление структур пентадных комплексов  $2[(ZnOEP)_2Ph] \otimes CuP(m-Pyr)_4$  (а, тип I) и  $2[ZnOEP-Ph-ZnP(iso-PrPh)_3] \otimes H_2P(m-Pyr)_4$  (б, тип II), основанных на симметричном димере  $(ZnOEP)_2Ph$  и гетеродимере порфиринов  $ZnOEP-Ph-ZnP(iso-PrPh)_3$ , связанных фенильным (Ph) мостиком. Этильные группы  $-C_2H_5$  по  $\beta$ -положениям макроцикла симметричного Zn-димера (а) и в компоненте ZnOEP-Ph гетеродимера (б), а также *изо*-пропилфенильные заместители  $-CH(CH_3)_2$  в *пара*положениях 3 фенильных колец во второй компоненте  $ZnP(iso-PrPh)_3$  гетеродимера (б) не приведены. Оптимизированная методом DFT геометрия пентады  $2[ZnOEP-Ph-ZnP(iso-PrPh)_3] \otimes H_2P(m-Pyr)_4$  с соответствующими межцентровыми расстояниями:  $r_{DA} = 12.22 \text{ \AA}$ ,  $r_{D_1D_2} = 12.12 \text{ \AA}$ ,  $r_{A_1A_2} = 12.03 \text{ \AA}$ ,  $r_{DL} = 8.64 \text{ \AA}$ ,  $r_{AL} = 8.62 \text{ \AA}$  (в).



дились с включением в конфигурационное взаимодействие полного набора орбиталей. Матричный элемент электронного взаимодействия возбужденных состояний, вовлеченных в ПЭ ( $H_{12}$ ), рассчитывался с использованием метода, изложенного в работах [30, 31].

В качестве растворителей при 295 К использовали толуол, метилциклогексан (МЦГ, Aldrich), осушенный над Na, и пиридин, осушенный над BaO по стандартным методикам. При 77 К использовалась прозрачная стеклющаяся смесь неполярных растворителей МЦГ–толуол (6 : 1). Все эксперименты выполнялись на свежеприготовленных растворах исследуемых соединений. Спектры поглощения регистрировались на автоматическом двухлучевом спектрофотометре Cary-500 M (Varian, США) с использованием кварцевых кювет 10 × 10 мм (Type 111 QS, VWR Inter., Германия). Спектрально-кинетические исследования параметров люминесценции выполнялись на лабораторном высокочувствительном автоматизированном комплексе, подробно описанном в работе [32], где также приведены основные погрешности измерений.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Спектрально-кинетические свойства исследуемых мультимолекулярных комплексов*

Симметричный химический димер  $(ZnOEP)_2Ph$  и пентада типа I  $[2(ZnOEP)_2Ph] \otimes CuP(m-Pyr)_4$ , сформированная на его основе и  $CuP(m-Pyr)_4$  экстралиганда. Исследование межхромофорных взаимодействий в самособирающихся пентадных комплексах порфиринов уместно начать с анализа основных спектральных закономерностей, наблюдаемых при формировании таких систем. В отличие от исходных мономерных молекул в спектре поглощения димера  $(ZnOEP)_2Ph$  наблюдается расщепление полосы Core (рис. 2а, кривая 1,  $\Delta E \approx 700 \text{ см}^{-1}$ ). Такое спектральное расщепление и распределение интенсивностей в полосе поглощения характерно для многих типов химических димеров тетрапиррольных соединений [21, 22] и вызвано проявлением двух эффектов: экситонным взаимодействием сильных резонансных  $B$ -переходов двух одинаковых мономерных молекул в димере и внутримолекулярным электронно-колебательным взаимодействием [33–35]. С целью идентификации оптических свойств пентад нами были изучены спектральные изменения, наблюдаемые при образовании пиридинатных комплексов исследованных димеров. Изучение спектральных свойств пиридинатных комплексов позволяет выделить эффекты экстралигандирования, обусловленные взаимодействием  $d_z$ -орбитали центрального иона  $Zn^{2+}$  тетрапиррольных

макроциклов димера с неподеленной парой электронов атома азота (N) пиридина. Как видно из рис. 2а (кривая 2), для пиридинатного комплекса  $(ZnOEP)_2Ph$  наблюдается bathochromный сдвиг коротковолновой  $B$ -полосы и длинноволновой  $Q$ -полосы поглощения ( $\sim 540$  и  $400 \text{ см}^{-1}$  соответственно), при этом относительная интенсивность  $Q(0, 0)$ -полосы ( $\lambda_{\text{макс}} = 591 \text{ нм}$ ) существенно уменьшается. Аналогичные эффекты наблюдаются и во флуоресценции пиридинатного комплекса димера (рис. 2б). Такое поведение интенсивности полосы  $Q(0, 0)$  поглощения димера  $(ZnOEP)_2Ph$  объясняется в рамках четырехорбитальной модели Гоутермана дестабилизацией  $a_{2u}$ -орбитали тетрапиррольного макроцикла при экстралигандировании [21, 22].

Образование пентадных комплексов  $[2(ZnOEP)_2Ph] \otimes CuP(m-Pyr)_4$ , содержащих Zn-димеры и тетраметапиридил-содержащий  $CuP(m-Pyr)_4$  экстралиганд (рис. 1в) в МЦГ при 295 К, обнаруживается по изменению спектров поглощения (рис. 3а) и флуоресценции (рис. 3б) исходного димера при его титровании, т.е. при последовательном добавлении к нему малых объемов концентрированного раствора экстралиганда. При этом в спектрах поглощения растворов при титровании наблюдается ряд характерных изобестических точек, а полная стабилизация спектральных изменений формируемого пентадного комплекса типа I происходит при соотношении концентраций  $\Theta = C_{Zn\text{-димер}}/C_{CuP\text{-лиг}} \approx 2.0$ . Следует отметить, что при образовании триадных комплексов, исследованных нами ранее [29], такая стабилизация спектров при титровании раствора Zn-димера диметапиридил-содержащим экстралигандом происходит при примерно равных молярных концентрациях взаимодействующих компонент  $\Theta \approx 1.0$ . Данный факт означает, что в отличие от триад при образовании пентады реализуется двухточечное взаимодействие, приводящее к формированию более сложных комплексов, содержащих именно две молекулы Zn-димера, связанных через одну молекулу экстралиганда (рис. 2в). При этом, как и в случае исходного Zn-димера, спектральные сдвиги  $Q$ -полосы поглощения Zn-димера в составе пентады (рис. 3а, кривые 1–5) полностью отражают проявление эффектов экстралигандирования в процессе титрования его экстралигандом  $CuP(m-Pyr)_4$ .

Формирование пентадных комплексов подтверждается также и при анализе флуоресцентных данных (рис. 3б). Так, в экспериментах по титрованию Zn-димера нефлуоресцирующим экстралигандом  $CuP(m-Pyr)_4$  в МЦГ при 295 К наблюдается существенное уменьшение интенсивности флуоресценции димера в формируемой пентаде типа I (рис. 3б, кривые 1–5), при этом никакого нового

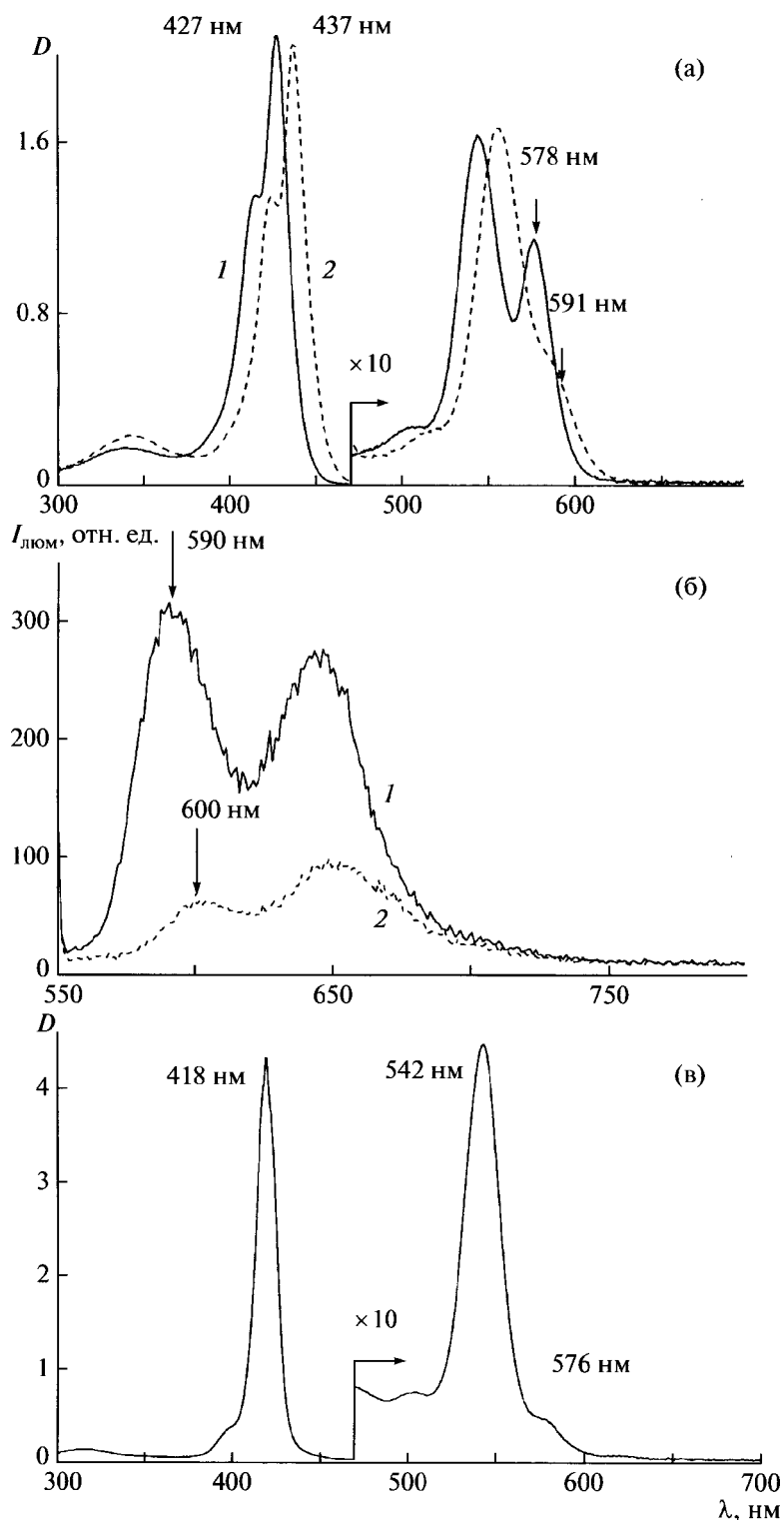
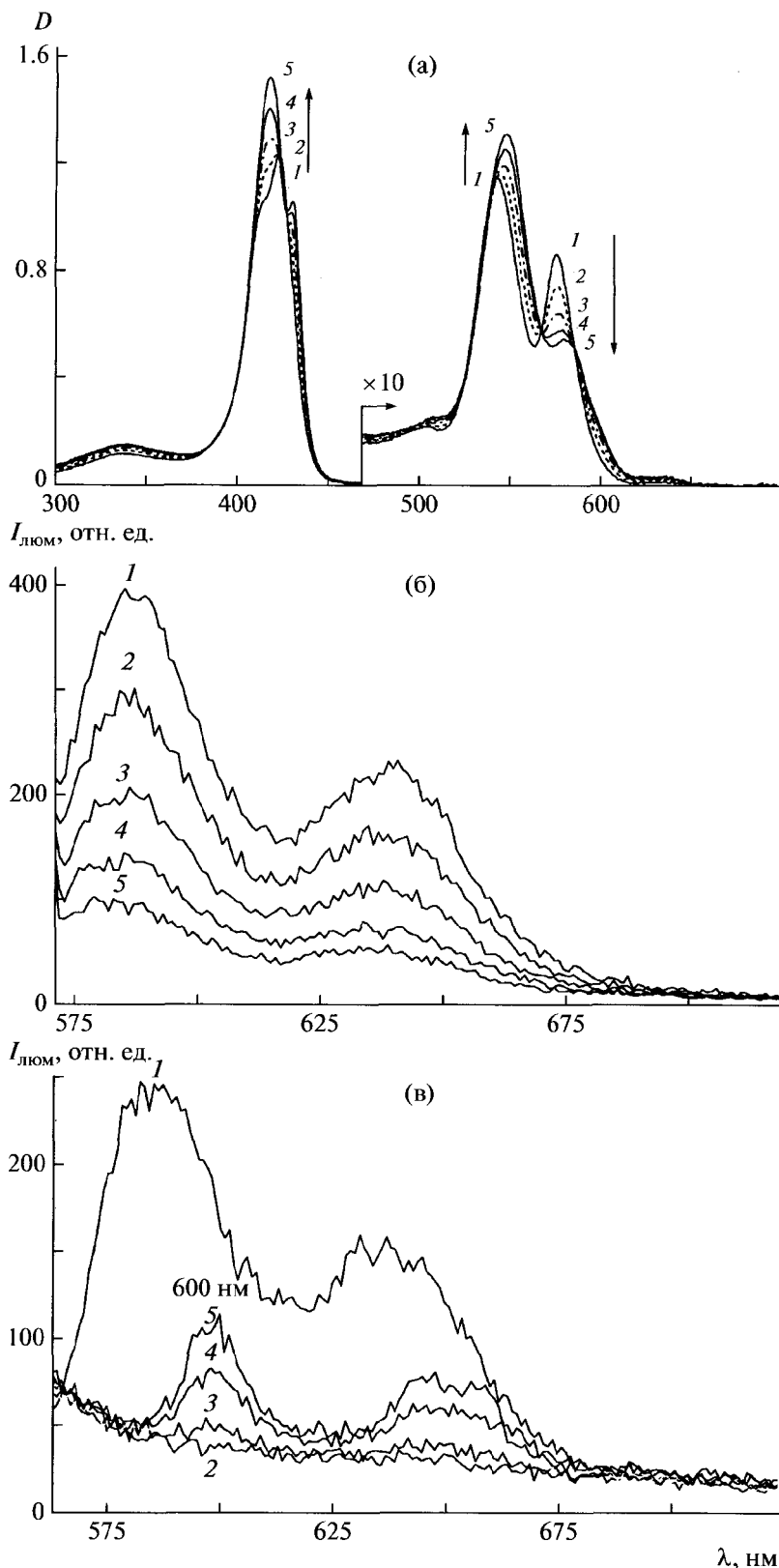


Рис. 2. Спектры поглощения (а, в) и спектр флуоресценции (б,  $\lambda_{\text{возб}} = 545$  нм) симметричного димера  $(ZnOEP)_2Ph$  (а, б) и тетраметапиридил-замещенного Cu-комплекса порфиринового экстралиганда  $CuP(m-Pyr)_4$  (в) в толуоле (1) и в смеси (300 : 1) толуол–пиридин (2) при 295 К.

звечения при возбуждении в полосу поглощения Zn-димера в этом случае не наблюдается. Однако следует отметить, что при выбранном исходном

соотношении 2 : 1 для взаимодействующих компонент (Zn-димер и экстралиганд) полного тушения флуоресценции Zn-димера не наблюдается



**Рис. 3.** Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б,  $\lambda_{\text{возб}} = 567$  нм) симметричного димера  $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}$  при титровании экстралигандом  $\text{CuP}(\text{m-Pyr})_4$  с различным молярным отношением  $x = [\text{CuP}(\text{m-Pyr})_4]/[\text{ZnOEP})_2\text{Ph}] = 0.14$  (1), 0.29 (2), 0.43 (3), 0.57 (4), 0.71 (5) в толуоле при 295 К; спектры флуоресценции (в,  $\lambda_{\text{возб}} = 542$  нм) пентады  $2[(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}] \otimes \text{CuP}(\text{m-Pyr})_4$  ( $x = 0.71$ ) в толуоле при различных температурах (тонкие прозрачные слои): 300 (1, принадлежит остаточному некомплексованному Zn-димеру), 220 (2, сильное тушение флуоресценции вследствие полного комплексообразования остаточного Zn-димера), 190 (3), 165 (4), 150 К (5), батохромно сдвинутая полоса свечения при  $T \leq 220$  К ( $\lambda_{\text{макс}} \approx 599\text{--}600$  нм) принадлежит флуоресценции димера  $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}$ , комплексованного экстралигандом  $\text{CuP}(\text{m-Pyr})_4$  в составе пентады.

(рис. 3б, кривая 5). В этом случае наличие остаточной флуоресценции Zn-димера можно связать с особенностями самосборки пентад порфиринов. Как известно [14, 21, 22], формирование пентадных комплексов зависит от начальных концентраций взаимодействующих компонент, константы комплексообразования и температуры. Как отмечалось выше, константа комплексообразования  $K_C$  при формировании пентады  $[2(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}] \otimes \text{CuP}(\text{m-Pyr})_4$  в МЦГ при 295 К составляет  $10^7 \text{ M}^{-1}$ . В этом случае при использованных исходных концентрациях взаимодействующих компонент пентады  $C = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$  количественное содержание сформировавшихся пентад составляет около 90%. Поэтому слабое свечение, наблюдающееся при 295 К в области  $\sim 590 \text{ nm}$ , принадлежит остаточному некомплексованному Zn-димеру.

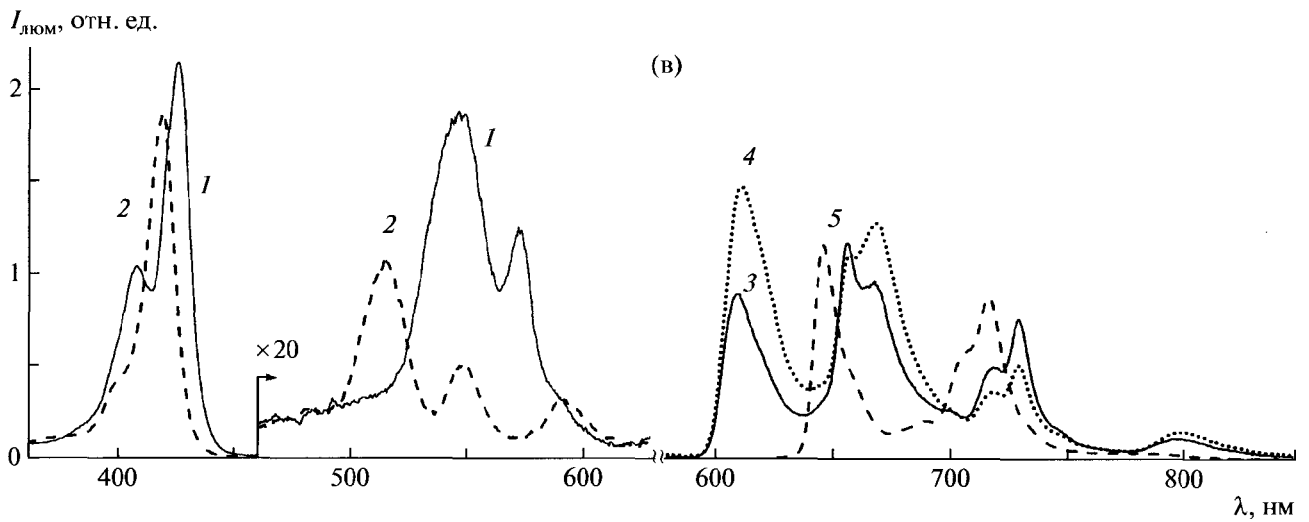
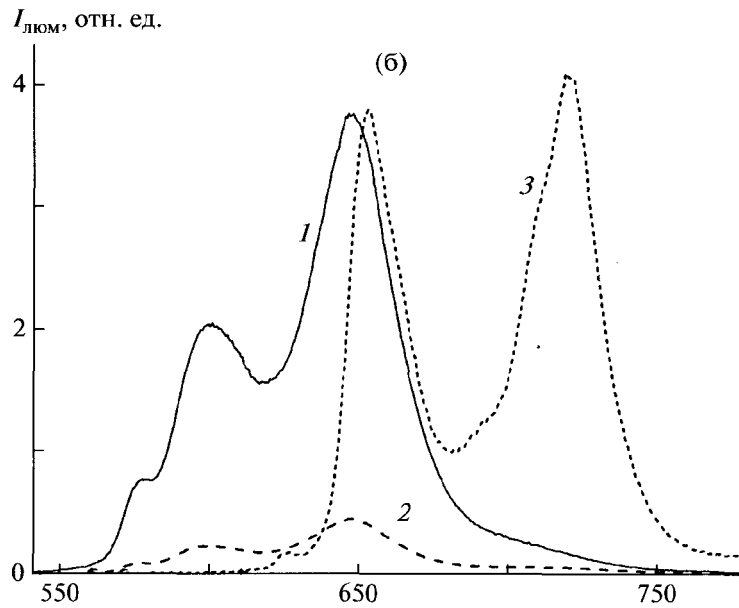
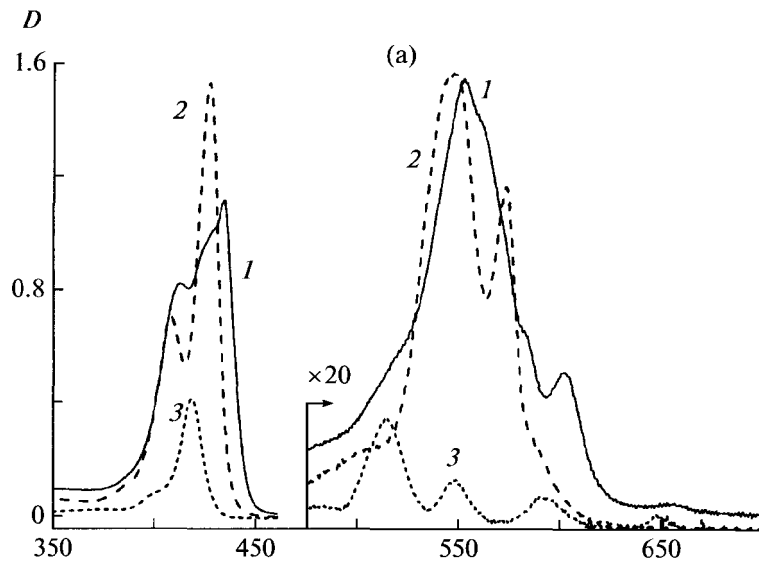
При понижении температуры до 220 К наблюдается сильное тушение флуоресценции пентады типа I (рис. 3в, кривые 1 и 2) вследствие полного экстралигандирования Zn-димера при низких температурах. Однако при дальнейшем понижении температуры вплоть до 150 К в этой области спектра наблюдается появление bathochromно сдвинутой флуоресценции (рис. 3в, кривые 3–5), форма и спектральное положение максимумов которой ( $\lambda_{\text{макс}} \approx 600 \text{ nm}$ ) совпадают с аналогичными параметрами флуоресценции димера  $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}$ , комплексованного пиридиновым экстралигандом (рис. 2б). Таким образом, можно полагать, что при  $T < 220 \text{ K}$  появляющееся свечение принадлежит флуоресценции димера  $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}$ , комплексованного в составе этой пентады экстралигандом  $\text{CuP}(\text{m-Pyr})_4$ .

Пентада типа II  $2[\text{ZnOEP-Ph-ZnP}(\text{iso-PrPh})_3] \otimes \text{H}_2\text{P}(\text{m-Pyr})_4$ , сформированная на основе гетеродимера  $\text{ZnOEP-Ph-ZnP}(\text{iso-PrPh})_3$  и экстралиганда  $\text{H}_2\text{P}(\text{m-Pyr})_4$ . При комнатной температуре образование пентады типа II, содержащей 2 молекулы гетеродимера  $\text{ZnOEP-Ph-ZnP}(\text{iso-PrPh})_3$  и тетраметапиридил-замещенный порфириновый экстралиганд  $\text{H}_2\text{P}(\text{m-Pyr})_4$  (рис. 4а, кривая 1), также обнаруживается по изменению спектров поглощения исходного раствора Zn-гетеродимера (рис. 4а, кривая 2) при титровании его экстралигандом (рис. 4а, кривая 3). Как и в случае Cu-содержащей пентады типа I, полная стабилизация спектральных изменений в этом случае наблюдается при соотношении концентраций  $\Theta = C_{\text{Zn-дим}}/C_{\text{H}_2\text{P-лиг}} \approx 2.0$ . Данный факт однозначно свидетельствует о том, что в случае Zn-гетеродимера при титровании его молекулами тетраметапиридил-замещенного экстралиганда происходит формирование пентад типа II, состав и оптимизированная геометрия которых приведены на рис. 1в.

Как показали сравнительные эксперименты, в пентаде типа II интенсивные коротковолновые B-полосы (область полос Core) Zn-гетеродимера и молекулы экстралиганда не претерпевают существенных изменений и сохраняют свою индивидуальность. Дело в том, что экситонные взаимодействия между сильными B-переходами компонент Zn-гетеродимера и молекулы экстралиганда пренебрежимо малы и не влияют на энергетические уровни индивидуальных компонент  $\text{ZnOEP-Ph}$ ,  $\text{ZnP}(\text{iso-PrPh})_3\text{Ph}$  и  $\text{H}_2\text{P}(\text{m-Pyr})_4$ , поскольку эти переходы различаются по энергии на  $\Delta E \approx 500\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$  и оказываются вне резонанса. Спектр поглощения пентады типа II в области Q-полос ( $\lambda = 475\text{--}700 \text{ nm}$ ) в МЦГ при 295 К также представляет собой сумму спектров поглощения индивидуальных компонент (Zn-гетеродимер и экстралиганд), взятых в соотношении 2 : 1. При этом наблюдающееся общее bathochromное смещение всех полос поглощения Zn-гетеродимера в составе данной пентады ( $\sim 7\text{--}10 \text{ nm}$ ) при 295 К в МЦГ, как и прежде, обусловлено эффектами экстралигандирования при самосборке этого комплекса. Отметим также, что спектральное положение длинноволновой  $Q_x(0,0)$ -полосы поглощения экстралиганда L ( $\lambda_{\text{макс}} = 652 \text{ nm}$ ) в составе пентады типа II незначительно изменяется (bathochromный сдвиг  $\sim 4 \text{ nm}$ ). Небольшой bathochromный сдвиг Q-полос в поглощении пентады может быть обусловлен несколькими причинами: электронно-акцепторным взаимодействием двух центральных ионов  $\text{Zn}^{2+}$  обоих гетеродимеров и неподеленных пар электронов четырех атомов азота тетраметапиридил-замещенного порфиринового экстралиганда, приводящим к заметному смещению электронной плотности с тетрапиррольного макроцикла экстралиганда на Zn-димер, а также взаимным влиянием  $\pi$ -сопряженных макроциклов при формировании пентад, зависящим от геометрии комплексов.

Самосборка пентад типа II также подтверждается флуоресцентными данными (рис. 4б). Как и в случае пентады типа I, содержащей нефлуоресцирующий Cu-порфириновый экстралиганд, в экспериментах по титрованию Zn-гетеродимера порфириновым экстралигандом в МЦГ при 295 К наблюдается существенное уменьшение интенсивности его флуоресценции в формируемой пентаде (рис. 4б, кривые 1 и 2). Как было отмечено ранее, в данном гетеродимере молекула  $\text{ZnOEP-Ph}$  по энергетическим соображениям выступает донором энергии, а молекула  $\text{ZnP}(\text{iso-PrPh})_3\text{Ph}$  — акцептором. Кроме того, принимая во внимание тот факт, что спектр флуоресценции Zn-гетеродимера (рис. 4б, кривая 1) имеет хорошее перекрытие со спектром поглощения экстралиганда (рис. 4а, кривая 3), можно было ожидать, что одной из возможных причин этого тушения в формируемой пентаде является безызлучатель-





ный синглет-синглетный ПЭ с молекулы Zn-гетеродимера на экстралиганд. Однако, что оказалось неожиданным, никакой флуоресценции при 295 К в МЦГ в области свечения экстралиганда  $H_2P(m-Pyr)_4$  (рис. 4б, кривая 3,  $\lambda_{\max} = 651$  нм) при возбуждении в полосу поглощения Zn-гетеродимера в этом случае не наблюдается. Действительно, ранее при исследовании релаксационных процессов в самособирающихся триадах порфиринов, основанных на этом же Zn-гетеродимере и диметтапиридил-замещенном свободном основании порфиринового экстралиганда, нами в МЦГ при 295 К было обнаружено наличие эффективного ПЭ с Zn-гетеродимера на экстралиганд, приводящего к интенсивной флуоресценции лиганда при возбуждении в полосу поглощения гетеродимера [29]. Отсутствие свечения экстралиганда в пентаде типа II не связано с низким значением квантового выхода его флуоресценции, поскольку флуоресценция исходных тетраметтапиридил-замещенных свободных оснований порфиринов всего в 1.7 раза меньше, чем у диметтапиридил-замещенных порфиринов, и она достаточно хорошо регистрируется в МЦГ при 295 К [14, 22].

Спектр возбуждения флуоресценции пентады типа II в МЦГ при 295 К (рис. 4в, кривая 1) характеризуется полосами, соответствующими поглощению Zn-гетеродимера (рис. 4а, кривая 2), при этом полоса поглощения экстралиганда (рис. 4в, кривая 2) в нем полностью отсутствует. При понижении температуры до 77 К спектр флуоресценции пентады типа II (рис. 4в, кривая 3) представляет собой суперпозицию флуоресценции экстралигандированного Zn-гетеродимера ( $\lambda_{\max} = 609$  и  $668$  нм) и комплексованного (батохромно сдвинутого) свободного основания ( $\lambda_{\max} = 655$  и  $728$  нм). Было установлено, что форма спектра флуоресценции данной пентады зависит от длины волны возбуждающего света (рис. 4в, кривые 3 и 4). Это означало, что эффективность ПЭ от молекулы Zn-гетеродимера на свободное основание в этой пентаде при 77 К недостаточно велика, чтобы обеспечить полное тушение флуоресценции гетеродимера. Данный эффект может быть обусловлен как уменьшением ориентационного фактора  $k^2$  (см. ниже формулу (2)), вызванным структурными изменениями пентады при 77 К, так и ослаблением резонансных условий для ПЭ из-за разнонаправленного температурного сме-

щения спектров флуоресценции Zn-гетеродимера и поглощения тетраметтапиридил-замещенного порфиринового экстралиганда и, как следствие, уменьшением интеграла перекрытия этих спектров. Наконец, отметим, что в этих условиях в спектре люминесценции пентады типа II при 77 К в области  $\lambda_{\text{пер}} \sim 800$  нм наблюдается также фосфоресценция Zn-гетеродимера.

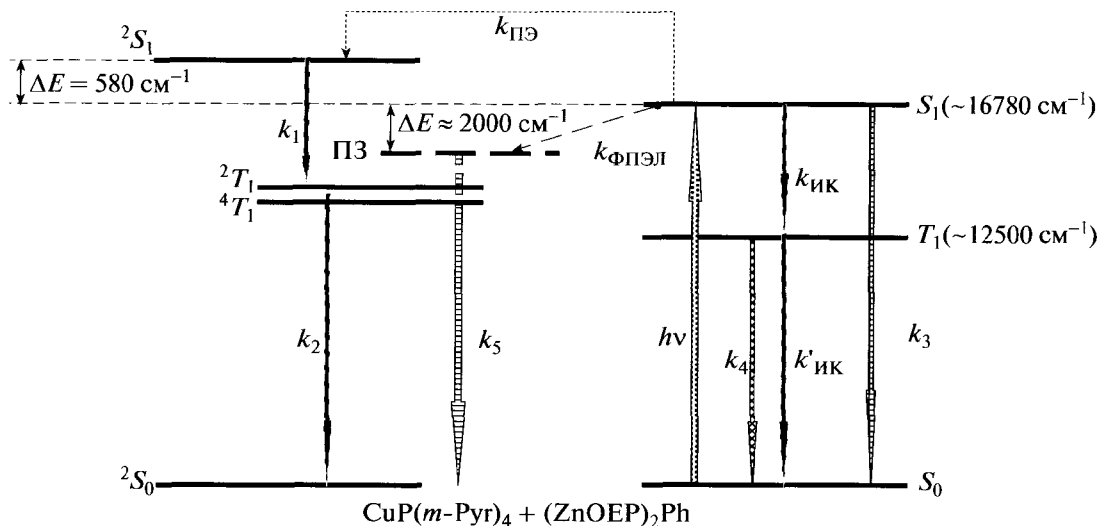
Можно обоснованно предположить, что наблюдаемая температурная зависимость флуоресценции пентады обусловлена конкуренцией процессов ПЭ по каналам  $ZnOEP-Ph \rightarrow H_2P(m-Pyr)_4$  и  $ZnP(iso-PrPh)_3Ph \rightarrow H_2P(m-Pyr)_4$ , а также ФПЭЛ с участием молекулы Zn-гетеродимера и свободного основания. Конкуренция между процессами ПЭ и ФПЭЛ зависит от электронных свойств и окислительно-восстановительных потенциалов донорно-акцепторных компонент и может управляться свойствами окружающей среды. Детальный анализ вероятностей протекания этих процессов в исследуемых пентадах будет проведен далее с использованием расчетных данных по константам скорости ПЭ, динамике обменных взаимодействий  $d-\pi$  и энергетике локально возбужденных (ЛВ) состояний взаимодействующих компонент и состояний с переносом заряда (ПЗ) между ними.

#### Механизмы и динамика релаксационных процессов в пентадах

Прежде всего рассмотрим возможные физико-химические причины, приводящие к тушению флуоресценции пентады, содержащей Cu-порфириновый экстралиганд в МЦГ при 295 К. Среди этих причин можно выделить термически активированный синглет-синглетный ПЭ с уровня  $S_1$  Zn-димера на нефлуоресцирующий “синг-дублетный” уровень  $^2S_1$  Cu-порфиринового экстралиганда ( $\Delta E = -580$  см $^{-1}$ ), ФПЭЛ с образованием ПЗ-состояния  $[(ZnOEP)_2Ph^* \dots CuP(m-Pyr)_4] \rightarrow [(ZnOEP)_2Ph^+ \dots CuP(m-Pyr)_4^-]$  (рис. 5) и обменные  $d-\pi$ -эффекты.

Известно, что обменные взаимодействия неспаренного  $d$ -электрона центрального иона Cu(II) с  $\pi$ -электронами тетрапиррольного макроцикла приводят к появлению  $^2S_0$ - и  $^2S_1$ -“синг-дублетных”, а также расщепленных “трип-дублет”  $^2T_1$ - и “трип-квартетных”  $^4T_1$ -электронных

Рис. 4. а – спектры поглощения пентады  $2[ZnOEP-Ph-ZnP(iso-PrPh)_3] \otimes H_2P(m-Pyr)_4$  (1), гетеродимера  $[ZnOEP-Ph-ZnP(iso-PrPh)_3]$  (2) и экстралиганда  $H_2P(m-Pyr)_4$  (3) в МЦГ при 295 К; б – спектры флуоресценции  $\lambda_{\text{возб}} = 408$  нм гетеродимера  $[ZnOEP-Ph-ZnP(iso-PrPh)_3]$  (1), пентады  $2[ZnOEP-Ph-ZnP(iso-PrPh)_3] \otimes H_2P(m-Pyr)_4$  (2) и исходной молекулы экстралиганда  $H_2P(m-Pyr)_4$  (3) в МЦГ при 295 К; в – спектры возбуждения флуоресценции  $\lambda_{\text{пер}} = 647$  нм пентады  $2[ZnOEP-Ph-ZnP(iso-PrPh)_3] \otimes H_2P(m-Pyr)_4$  (1) и исходной молекулы экстралиганда  $H_2P(m-Pyr)_4$  (2) в МЦГ при 295 К, спектры флуоресценции пентады ( $\lambda_{\text{возб}} = 408$  (3), 419 нм (4)) и молекулы экстралиганда ( $\lambda_{\text{возб}} = 423$  нм, 5) в смеси растворителей МЦГ–толуол (6 : 1) при 77 К, в области  $\sim 800$  нм при 77 К наблюдается фосфоресценция акцепторной компоненты  $ZnP(iso-PrPh)_3Ph$  гетеродимера.



**Рис. 5.** Диаграмма энергетических уровней возбужденных состояний и схема релаксационных процессов в Cu-содержащей пентаде типа I:  $k_1, k_2$  – константы скорости частично разрешенного интеркомбинационного перехода  ${}^2S_1 \rightsquigarrow {}^2T_1$  и люминесценции  ${}^2T_1 \rightarrow {}^2S_0$  в молекуле Cu-порфирина соответственно;  $k_3, k_4, k_{\text{ИК}}, k'_{\text{ИК}}$  – константы скорости флуоресценции  $S_1 \rightarrow S_0$ , фосфоресценции  $T_1 \rightarrow S_0$ , а также интеркомбинационных переходов  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  и  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  в молекуле Zn-димера соответственно;  $k_{\text{ПЭ}}$  – константа скорости синглет-синглетного ПЭ;  $k_{\text{ФПЭЛ}}, k_5$  – константы скорости ФПЭЛ, приводящего к образованию и рекомбинации ион-радикальной пары  $[(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}^+ \dots \text{CuP}(\text{m-Pyr})_4]$  в пентаде соответственно.

состояний (рис. 5), энергетический зазор между которыми  $\Delta E({}^2T_1 - {}^4T_1) = 150\text{--}700 \text{ см}^{-1}$  и зависит от природы боковых заместителей порфиринового макроцикла [36, 37]. В этих условиях частично разрешенный безызлучательный интеркомбинационный переход  ${}^2S_1 \rightsquigarrow {}^2T_1$  (рис. 5,  $k_1$ ), протекающий за 8–10 пс, приводит к сильному тушению флуоресценции Cu-порфиринов [38], а люминесценция (рис. 5,  $k_2$ ) происходит только из состояния  ${}^2T_1$  (295 К) или состояния  ${}^4T_1$  при низких температурах. Соответственно синглет-синглетный ПЭ с Cu-порфиринов (CuP) на свободные основания ( $\text{H}_2\text{P}$ ) или Zn-комплексы (ZnP) в смешанных химических димерах (CuP +  $\text{H}_2\text{P}$ ) и (CuP + ZnP) как при комнатных, так и при низких температурах не наблюдается [34, 39, 40]. Однако в смешанных Cu-содержащих химических димерах наблюдалось заметное сокращение времени жизни и уменьшение квантового выхода флуоресценции второй компоненты димера (рис. 5,  $k_3$ ) [34, 41]. Данные эффекты связывались с усилением вероятностей интеркомбинационных переходов в этих компонентах димеров (рис. 5,  $k_{\text{ИК}}$ ), вызванным наличием обменных взаимодействий неспаренного  $d$ -электрона центрального иона Cu(II) одной части димера с  $\pi$ -сопряженной системой терапиррольного макроцикла второй половины димера [34, 36]. Отметим, что аналогичный эффект наблюдался нами ранее и в смешанных ассоциатах хлорофилла и Cu-феофитина [42]. Мож-

но предполагать, что такого рода процессы тушения флуоресценции димерной компоненты должны иметь место и в пентаде типа I, поскольку межцентровое расстояние  $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph} \leftrightarrow \text{CuP}(\text{m-Pyr})_4$  в этом комплексе сравнимо с аналогичным параметром в смешанных химических димерах порфиринов.

При комнатных температурах дополнительное тушение флуоресценции димера  $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}$ , комплексованного в составе пентады типа I с экстралигандом  $\text{CuP}(\text{m-Pyr})_4$ , может быть обусловлено термически активированным синглет-синглетным ПЭ (рис. 5,  $k_{\text{ПЭ}}$ ) с уровня  $S_1$  Zn-димера (донор) на уровень  ${}^2S_1$  молекулы Cu-порфиринового экстралиганда (акцептор,  $\Delta E \approx -580 \text{ см}^{-1}$ ). Критическое расстояние ( $R_0^{\text{теор}}$ ) и значение константы скорости переноса энергии ( $k_{\text{ПЭ}}^{\text{теор}}$ ) рассчитывались в рамках модели Ферстера–Галанина [43] по формулам

$$(R_0^{\text{теор}})^6 = \frac{9000 \ln 10 k^2 \Phi_{\text{Д}}}{128 \pi^5 n^4 N_{\text{A}}} \int_0^{\infty} f_{\text{Д}}(\nu) \varepsilon_{\text{А}}(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}, \quad (2)$$

$$k_{\text{ПЭ}}^{\text{теор}} = (1/\tau_{\text{Д}}^0) (R_0^{\text{теор}}/r_{\text{ДА}})^6, \quad (3)$$

где  $N_{\text{A}}$  – число Авогадро,  $n$  – показатель преломления растворителя,

**Таблица 1.** Спектрально-кинетические характеристики и параметры ПЭ для взаимодействующих субъединиц в самособирающихся пентадных комплексах порфиринов ( $T = 295$  К, МЦГ,  $n = 1.42312$ )

Компонентный состав [донорно-акцепторная пара]	$\tau_D^0$ , нс	$\Phi_D^0 \times 10^2$	$\epsilon_A$ , а $M^{-1} cm^{-1}$	$J \times 10^{14}$ $cm^3 M^{-1}$	$k^2$	$R_0^{теор}$ , Å	$r_{ДА}$ , Å	$k_{ПЭ}^{теор} \times 10^{-10}$ , $c^{-1}$
(ZnOEP) <sub>2</sub> Ph(Pyr)–CuP(m-Pyr) <sub>4</sub> , [Д(Пyr)–L], пентада типа I	1.1	1.2	2500 (576)	0.13	0.76	11.1	8.60	0.4
ZnOEP(Pyr)–Ph–H <sub>2</sub> P(m-Pyr) <sub>4</sub> , [Д(Пyr)–L], пентада типа II	1.1	1.2	19300 (515)	2.43	0.76	19.0	8.64	10.3
ZnP(iso-PrPh) <sub>3</sub> Ph(Pyr)–H <sub>2</sub> P(m-Pyr) <sub>4</sub> , [A(Пyr)–L], пентада типа III	1.3	1.6	19300 (515)	1.88	0.76	19.1	8.62	9.1

$\tau_D^0$ ,  $\Phi_D^0$  – экспериментально измеряемые времена жизни и квантовые выходы флуоресценции индивидуальных молекул донора в отсутствие ПЭ.

<sup>a</sup> Молярные десятичные коэффициенты экстинкции  $\epsilon_A$  для *тетра*метапиридил-замещенных порфиринов взяты из работы [21], в скобках приведена длина волны в нанометрах.

Использование в расчетах экспериментальных данных по пиридинатным комплексам (Пyr) компонент Zn-димеров обосновано тем, что с физико-химической точки зрения (термодинамика и спектральные свойства) формирование пентад, основанное на двухточечном координационном взаимодействии обоих центральных ионов Zn<sup>2+</sup> двух димеров с неподеленной парой электронов атомов азота N *тетра*метапиридилных заместителей порфиринового экстралиганда, подобно взаимодействию Zn-димера с молекулами пиридина.

$$J(\nu) = \int_0^{\infty} f_D(\nu) \epsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}$$

– интеграл перекрытия спектра флуоресценции молекулы донора (Д) и поглощения акцептора (А).

Ориентационные факторы  $k^2$  рассчитывались для оптимизированной структуры Cu-содержащей пентады (центральный ион Cu(II) заменен на ион Zn(II); HyperChem, release 4, HyperCube Inc., молекулярная механика со стандартной параметризацией силового поля и полуэмпирические методы PM3 и AM1) [21, 22] с использованием осцилляторной модели для Zn-димеров и экстралигандов [44, 45] на основании формулы

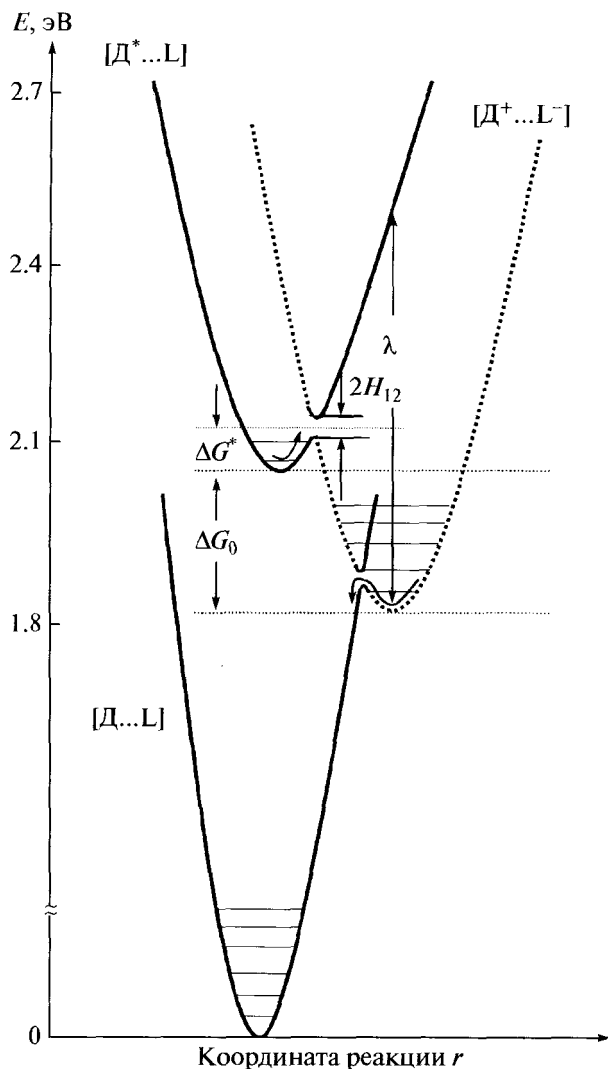
$$k^2 = [\cos(\mu_D, \mu_A) - 3 \cos(\mu_D, \mathbf{R}) \cos(\mu_A, \mathbf{R})]^2, \quad (4)$$

где  $(\mu_D, \mu_A)$  – угол между векторами дипольных моментов переходов в доноре и акцепторе,  $(\mu_D, \mathbf{R})$  и  $(\mu_A, \mathbf{R})$  – углы между направлениями дипольных моментов переходов в доноре (ZnOEP)<sub>2</sub>Ph и акцепторе CuP(m-Pyr)<sub>4</sub> и радиусом-вектором  $\mathbf{R}_{ДА}$ , соединяющим центры взаимодействующих диполей, соответственно.

Исходя из полученных экспериментальных данных и теоретических расчетов для Cu-содержащей пентады (межцентровое расстояние  $r_{DL} \approx 8.6$  Å, интеграл перекрытия  $J(\nu) = 1.3 \times 10^{-13}$  см<sup>3</sup> М<sup>-1</sup>, ориентационный фактор  $k^2 = 0.76$ , квантовый выход  $\Phi_D^0 = 0.012$ , время жизни флуоресценции исходных молекул Zn-димера  $\tau_D^0 = 1.1$  нс) нами с использованием формул (2)–(4) были рас-

считаны (табл. 1) критическое расстояние  $R_0^{теор} = 11.1$  Å и константа скорости ПЭ  $k_{ПЭ} = 4.0 \times 10^9$  с<sup>-1</sup> с молекулы димера (ZnOEP)<sub>2</sub>Ph на экстралиганд CuP(m-Pyr)<sub>4</sub>. Если учесть, что константа скорости внутримолекулярной дезактивации состояния  $S_1$  исходной молекулы Zn-димера при 295 К составляет  $k_{(S_1-S_0)} = 1/\tau_D^0 \approx 10^9$  с<sup>-1</sup>, то в этих условиях термически активированный синглет-синглетный ПЭ (ZnOEP)<sub>2</sub>Ph → CuP(m-Pyr)<sub>4</sub> должен привести примерно к пятикратному тушению флуоресценции пентады.

Однако для пентады типа II, сформированной на основе Zn-гетеродимера, по энергетическим соображениям вследствие неэквивалентности макроциклов в димере возможен ПЭ как внутри самого димера Д → А, так и с отдельных компонент Zn-гетеродимера на *тетра*метапиридил-замещенный порфириновый экстралиганд Д → L и А → L ( $\Delta E \approx 1300$  и  $1000$  см<sup>-1</sup> соответственно). Как видно из табл. 1, экзотермический ПЭ, протекающий в данной пентаде по этим каналам, характеризуется существенно большими значениями критического расстояния  $R_0^{теор} = (19.1-19.0)$  Å и константами скорости переноса энергии  $k_{ПЭ} = (9.1-10.3) \times 10^{10}$  с<sup>-1</sup>. В рамках индуктивно-резонансной модели ПЭ большие значения  $k_{ПЭ}$  в этих случаях обусловлены максимальным значением интеграла перекрытия  $J(\nu)$ . Константа скорости внутримолекулярной дезактивации состояния  $S_1$  донорной и акцепторной компонент Zn-гетеродимера  $k_{(S_1-S_0)} = 1/\tau_D^0 = (7.7-8.7) \times 10^8$  с<sup>-1</sup>, поэтому ПЭ на порфириновый экстралиганд должен



**Рис. 6.** Условные обозначения параметров ФПЭЛ и схематическое представление потенциальных поверхностей исходного состояния  $[(\text{ZnOEP}(\text{Pyr})-\text{Ph} \dots \text{CuP}(\text{m-Pyr})_4)]$ , ЛВ состояния  $[(\text{ZnOEP}(\text{Pyr})-\text{Ph}^* \dots \text{CuP}(\text{m-Pyr})_4)]$  донорно-акцепторной пары и ПЗ-состояния  $[(\text{ZnOEP}(\text{Pyr})-\text{Ph}^+ \dots \text{CuP}(\text{m-Pyr})_4)]$ , формирующегося в результате прямого переноса электрона с синглетно-возбужденного состояния донора на экстралиганд в пентаде типа I  $2[(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}] \otimes \text{CuP}(\text{m-Pyr})_4$ . В случае пентады типа II  $2[\text{ZnOEP}-\text{Ph}-\text{ZnP}(\text{iso-PrPh})_3] \otimes \text{H}_2\text{P}(\text{m-Pyr})_4$  потенциальная поверхность  $[\text{D}^* \dots \text{L}]$  соответствует ЛВ состоянию  $[\text{D} \dots \text{L}^*]$ , возникающему в результате быстрого ПЭ с молекулы Zn-гетеродимера на экстралиганд  $\text{H}_2\text{P}(\text{m-Pyr})_4$ . ПЗ-состояние  $[\text{D}^+ \dots \text{L}^-]$  в этом случае формируется в результате переноса "дырки" с молекулы экстралиганда на донорную компоненту ZnOEP-Ph гетеродимера.

быть основным каналом безызлучательной дезактивации Zn-гетеродимера. В результате флуоресценция Zn-гетеродимера за счет ПЭ должна быть сильно потушенной.

В то же время различие в окислительно-восстановительных параметрах Zn-димера и порфириновых экстралигандов может привести к реализации конкурирующего с ПЭ процесса ФПЭЛ в пентадах. Слабые изменения спектров поглощения, наблюдающиеся для компонент исследуемых пентад по сравнению с исходными соединениями, позволяют описать ФПЭЛ для таких пар Д-А в рамках полуклассической теории Маркуса, развитой для неадиабатических реакций ФПЭЛ [46]. С термодинамической точки зрения ФПЭЛ становится возможным в парах Д-А, если свободная энергия (потенциал Гиббса) этого процесса (рис. 6)  $\Delta G_0 < 0$  [47].

Свободная энергия ФПЭЛ  $\Delta G_0$  для пентады типа I рассчитывалась по формуле [47, 48]

$$\Delta G_0 = e(E_D^{\text{ox}} - E_A^{\text{red}}) + \Delta G_S - E(S_1^D), \quad (5)$$

где  $E_D^{\text{ox}}$  — одноэлектронный потенциал окисления донорной компоненты  $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}$  пентады, в качестве которого было использовано значение  $E_D^{\text{ox}} = 0.63$  В, полученное для пиридинатного комплекса молекулы ZnOEP [49],  $E_A^{\text{red}} = -1.07$  В — одноэлектронный потенциал восстановления акцепторной компоненты  $\text{CuP}(\text{m-Pyr})_4$ ,  $E(S_1^D)$  — энергия ЛВ состояния  $S_1$  молекулы донора.

Поправочный член  $\Delta G_S$  на кулоновское взаимодействие в парах Д-А, учитывающий различия в диэлектрической проницаемости растворителя (толуол), используемого нами ( $\epsilon = 2.38$  [50]) и в экспериментах по определению редокс-потенциалов молекул Д и А, рассчитывался по формуле [51, 52]

$$\Delta G_S = (e^2/4\pi\epsilon_0)[(1/2r_D + 1/2r_A - 1/r_{DA})/\epsilon - (1/2r_D\epsilon'_D + 1/2r_A\epsilon'_A)], \quad (6)$$

где  $\epsilon'_D = \epsilon'_A = 36.7$  — статическая диэлектрическая проницаемость растворителя (диметилформамид), в котором измерялись потенциалы окисления донора и восстановления акцептора соответственно,  $r_D = r_A = 5.5$  Å — радиусы тетрапиррольного макроцикла молекулы донора и акцептора.

В соответствии с формулой (6) поправочный член, корректирующий различия в условиях проведения экспериментов по ФПЭЛ и электрохимическом определении редокс-потенциалов взаимодействующих компонент донорно-акцепторной пары, необходимый для определения энергетического положения ПЗ-состояния в пентаде типа I, для толуола составил  $\Delta G_S = 0.34$  эВ.

Расчеты, проведенные в данной работе, показали, что при формировании пентадных комплексов конфигурационный состав переходов и

**Таблица 2.** Рассчитанные (метод ZINDO/S) значения энергии нижних возбужденных состояний  $\Delta E_i$ , соответствующие им длины волн  $\lambda$  и силы осцилляторов электронных переходов  $f$  пентады типа II

№	$\Delta E_i$ , эВ	$\lambda$ , нм	$f$	Вклады возбуждений*, % (локализация и отнесение переходов)
1	1.5912	779.17	0.0005	100(L)
2	1.7008	728.96	0.0005	30 ZnТФП(2) $\rightarrow$ ZnТФП(1), 28 ZnТФП(1) $\rightarrow$ ZnТФП(2), 20 ZnТФП(1), 20 ZnТФП(2)
3	1.7010	728.91	0.0004	45 ZnТФП(1), 40 ZnТФП(2)
4	1.7054	727.03	0.0002	31 ZnТФП(2) $\rightarrow$ ZnТФП(1), 29 ZnТФП(1) $\rightarrow$ ZnТФП(2), 19 ZnТФП(2), 15 ZnТФП(1)
5	1.7054	727.01	0.0000	46 ZnТФП(1), 37 ZnТФП(2), 3 ZnТФП(1) $\rightarrow$ ZnТФП(2)
6	1.7343	714.89	0.0026	42 ZnОЭП-Ph(1), 43 ZnОЭП-Ph(2)
7	1.7344	714.83	0.0591	29 ZnОЭП-Ph(1), 26 ZnОЭП-Ph(2), 15 ZnОЭП-Ph(1) $\rightarrow$ ZnОЭП-Ph(2), 15 ZnОЭП-Ph(2) $\rightarrow$ ZnОЭП-Ph(1)
8	1.7549	706.52	0.0102	33 ZnОЭП-Ph(1), 33 ZnОЭП-Ph(2), 11 ZnОЭП-Ph(1) $\rightarrow$ ZnОЭП-Ph(2), 11 ZnОЭП-Ph(2) $\rightarrow$ ZnОЭП-Ph(1)
9	1.7591	704.81	0.0823	32 ZnОЭП-Ph(2), 27 ZnОЭП-Ph(1), 19 ZnОЭП-Ph(1) $\rightarrow$ ZnОЭП-Ph(2), 14 ZnОЭП-Ph(2) $\rightarrow$ ZnОЭП-Ph(1)
10	1.8010	688.41	0.0008	96(L)
11	2.0663	600.03	0.0000	96 ZnОЭП-Ph(1) $\rightarrow$ (L)
12	2.0664	600.01	0.0000	96 ZnОЭП-Ph(2) $\rightarrow$ (L)

\* L – лиганд; (1), (2) – тетрапиррольные макроциклы 1-го или 2-го Zn-гетеродимера в составе пентады.

энергии орбиталей (ВЗМО и НВМО) в условиях экстралигандирования значительно изменяются, что не может не сказаться на редокс-потенциалах молекул, участвующих в ФПЭЛ и, как следствие, энергии ПЗ-состояния  $E(\text{ПЗ})$ .

Согласно выполненным расчетам, существенной особенностью возбужденных состояний пентады типа II является наличие экситонных состояний с большим вкладом (~50%) ПЗ-состояний между ее одноименными компонентами (табл. 2).

Экситонное расщепление переходов  $Q_y$  в молекулах  $\text{ZnP}(\text{iso-PrPh})_3\text{Ph}$  и  $\text{ZnOEP-Ph}$  в составе пентады невелико (2–30  $\text{см}^{-1}$ ). Расчетные данные предсказывают незначительное (в пределах 2–3 нм) изменение положения полос поглощения переходов  $Q_y$  и  $Q_x$  при переходе от триады к пентаде и существенное понижение ( $\Delta E = 0.2$  эВ) энергии ПЗ-состояния между донорной компонентой  $\text{ZnOEP-Ph}$  гетеродимера и экстралигандом  $\text{H}_2\text{P}(\text{m-Pyr})_4$ . Какова природа этого эффекта?

Для решения этого вопроса были рассчитаны энергии орбиталей (ВЗМО и НВМО) ряда модельных соединений с использованием метода DFT (табл. 3). Как можно видеть, при замене фенильных групп ТФП на пиридилные энергии ВЗМО и НВМО последовательно понижается (табл. 3, № 1–3). Эффект заметно усиливается при переходе от мономерных молекул к их аналогам в составе триады или пентады (табл. 3, № 4, 5) и коррелирует с величиной положительного заряда ( $Q$ ) на порфириновом макроцикле. В случае

**Таблица 3.** Рассчитанные (метод B3LYP/6-31g(d)) энергии ВЗМО и НВМО акцепторных молекул тетрафенилпорфирина (ТФП), диметапиридил- [ $\text{H}_2\text{P}(\text{m}^\wedge\text{Pyr})_2(\text{Ph})_2$ ] и тетраметапиридил-замещенного порфирина [ $\text{H}_2\text{P}(\text{m-Pyr})_4$ ] (мономерные формы и экстралиганд (L) в составе триады и пентады), а также донорных  $\text{ZnOEP-Ph}$ -компонент Zn-гетеродимера в составе димера, триады и пентады

№	Соединение	ВЗМО, эВ	НВМО, эВ	$Q^*$
1	ТФП	-4.90	-2.20	0.05
2	$\text{H}_2\text{P}(\text{m}^\wedge\text{Pyr})_2(\text{Ph})_2$	-5.09	-2.39	0.09
3	$\text{H}_2\text{P}(\text{m-Pyr})_4$	-5.28	-2.58	0.12
4	Триада (L)	-5.33	-2.61	0.15
5	Пентада (L)	-5.71	-3.0	0.24
6	Димер (ZnOEP-Ph)	-4.79	-1.86	
7	Триада (ZnOEP-Ph)	-4.52	-1.60	
8	Пентада (ZnOEP-Ph)	-4.63	-1.69	

\*  $Q$  – заряд на макроцикле.

мономерных форм *ди-* и *тетра*метапиридил-замещенного порфирина электронная плотность смещается с макроцикла на пиридилные кольца, для пентады и триады – на участвующие в комплексобразовании Zn-комплексы. Как следствие, энергии ВЗМО последних повышаются. Отмеченные эффекты способствуют уменьшению за-

зора между орбиталями, вовлеченными в перенос электрона, и соответственно понижению энергии ПЗ-состояния пентады по сравнению с триадой приблизительно на 0.28 эВ. Это примерно на 0.08 эВ больше, чем по данным расчетов методом ZINDO/S. Учитывая рассмотренную выше природу изменения энергии ПЗ-состояния, оценка с использованием метода DFT представляется более корректной.

Таким образом, из полученных оценочных данных следует, что энергия ПЗ-состояния с  $E(\text{ПЗ})$  ион-радикальной пары  $[(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}^+\dots\text{CuP}(\text{m-Pyr})_4]$  для пентады типа I при 295 К в толуоле с учетом этого фактора составляет

$$E(\text{ПЗ}) = e(E_{\text{Д}}^{\text{ок}} - E_{\text{А}}^{\text{ред}}) + \Delta G_{\text{S}} \approx 1.84 \text{ эВ}. \quad (7)$$

Константа скорости  $k_{\text{ФПЭЛ}}$  эндотермического ФПЭЛ в “нормальной” области [46] определяется матричным элементом оператора электронного взаимодействия  $H_{12}$  состояний, участвующих в переносе электрона, и активационным барьером  $\Delta G^*$ , зависящим от энергии реорганизации  $\lambda$  и свободной энергии Гиббса  $\Delta G_0$ :

$$k_{\text{ФПЭЛ}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{(H_{12})^2}{(4\pi\lambda k_{\text{B}}T)^{1/2}} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (8)$$

$$\Delta G^* = (\Delta G^0 + \lambda)^2 / 4\lambda, \quad (9)$$

где  $k_{\text{B}}$  – постоянная Больцмана,  $\lambda$  – сумма энергии внутренней реорганизации пары Д–А ( $\lambda_{\text{вн}}$ ) и энергии реорганизации молекул растворителя, окружающих пару Д–А ( $\lambda_{\text{раств}}$ ).

Энергия реорганизации молекул растворителя рассчитывалась по формуле

$$\lambda_{\text{раств}} = (e^2/4\pi\epsilon_0)(1/2r_{\text{Д}} + 1/2r_{\text{А}} - 1/r_{\text{ДА}}) \times (1/\epsilon_{\text{оп}} - 1/\epsilon), \quad (10)$$

где  $\epsilon_{\text{оп}} = n^2$  – оптическая,  $\epsilon$  – статическая диэлектрические проницаемости толуола ( $n = 1.49693$  [50]), и по нашим расчетам для толуола  $\lambda_{\text{раств}} = 0.02$  эВ. Энергия внутренней реорганизации  $\lambda_{\text{вн}}$ , определяемая изменением геометрических параметров равновесных конформаций пары Д–А и не зависящая от растворителя, оценивается величиной  $\sim 0.2$  эВ для каждого из донорно-акцепторных порфириновых макроциклов, принимающих участие в ФПЭЛ [53, 54]. В итоге суммарная энергия реорганизации  $\lambda$  пентады  $[2(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}] \otimes \text{CuP}(\text{m-Pyr})_4$  для ФПЭЛ в толуоле при 295 К равна 0.42 эВ.

Из этих оценок следует, что для ФПЭЛ по каналу  $[(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}^+\dots\text{CuP}(\text{m-Pyr})_4] \rightarrow [(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}^+\dots\text{CuP}(\text{m-Pyr})_4]^-$  свободная энергия Гиббса  $\Delta G^0 = E(\text{ПЗ}) - E(S_1^{\text{Д}})$ , определяемая разностью энергий конечного ион-радикального ПЗ-состояния и начального ЛВ состояния

$S_1^{\text{Д}}$  донорной компоненты пентады этого типа, составляет  $-0.24$  эВ ((5) и рис. 6). Энергетический уровень ЛВ состояния  $S_1$  молекулы донора  $E(S_1^{\text{Д}}) = 2.08$  эВ ( $16780 \text{ см}^{-1}$ ) был определен на основании спектральных данных по поглощению и флуоресценции пиридинатного комплекса Zn-димера.

Соответственно активационный барьер  $\Delta G^*$  для такого ФПЭЛ, определенный по формуле (9), оценивается величиной  $\sim 0.02$  эВ ( $\sim 160 \text{ см}^{-1}$ ). В этом случае ФПЭЛ в пентаде при 295 К ( $k_{\text{B}}T = 209 \text{ см}^{-1}$ ) в толуоле протекает достаточно эффективно, а константа скорости переноса электрона, определенная по формуле (8) при значении матричного элемента электронного взаимодействия  $H_{12} \approx 6 \text{ см}^{-1}$  [29], по приведенному выше каналу составляет  $k_{\text{ФПЭЛ}} \approx 6 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ .

Как отмечалось выше, константы скорости внутримолекулярной дезактивации состояния  $S_1$  димера  $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}$  при 295 К в толуоле  $k_{(S_1-S_0)} = 1/\tau_{\text{Д}}^0 \approx 10^9 \text{ с}^{-1}$ . В этих условиях наличие двух зависящих от температуры процессов ПЭ и ФПЭЛ в пентаде типа I, протекающих с константами  $k_{\text{ПЭ}} \approx 4 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$  и  $k_{\text{ФПЭЛ}} \approx 6 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ , должно привести к  $\sim$  десятикратному тушению флуоресценции пентады. Однако, как показали эксперименты, интенсивность флуоресценции пентады при 295 К падает не менее, чем на 2 порядка (рис. 3в). Это означает, что обменные  $d$ - $\pi$ -эффекты в Су-содержащей пентаде вносят основной вклад в тушение ее флуоресценции.

Очевидно, что понижение температуры должно привести к значительному уменьшению константы  $k_{\text{ПЭ}}$  (вследствие роста больцмановского фактора  $\exp(-\Delta E/kT)$  и уменьшения интеграла спектрального перекрытия), а также константы  $k_{\text{ФПЭЛ}}$ , зависящей от величины активационного барьера для ФПЭЛ по закону  $\exp(-\Delta G^*/kT)$ . С другой стороны, известно, что обменные  $d$ - $\pi$ -эффекты слабо зависят от температуры [34, 36, 41]. Экспериментальные данные, приведенные на рис. 3в, показывают, что в диапазоне температур  $T = 295$ – $220$  К флуоресценция пентады остается сильно потушенной. Однако при дальнейшем понижении температуры до 150 К ( $kT = 110 \text{ см}^{-1}$ ), когда термически активируемые процессы ПЭ и ФПЭЛ сильно ослаблены, наблюдается лишь незначительный рост флуоресценции Zn-димера в составе этой пентады. Это означает, что для пентадных комплексов типа I, содержащих димеры  $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}$  и нефлуоресцирующий экстралиганд  $\text{CuP}(\text{m-Pyr})_4$ , тушение люминесценции Zn-димерной компоненты во всем температурном диапазоне 295–150 К обусловлено в основном  $d$ - $\pi$ -эффектами, связанными с взаимодействием

неспаренного  $d$ -электрона иона  $\text{Cu}^{2+}$  в экстралиганде с  $\pi$ -сопряженной системой Zn-димера. Такое влияние неспаренного  $d$ -электрона приводит к росту константы скорости безызлучательного интеркомбинационного перехода  $S_1 \rightsquigarrow T_1$ , т.е. к уменьшению квантового выхода и времени жизни флуоресценции экстралигандированных Zn-димеров.

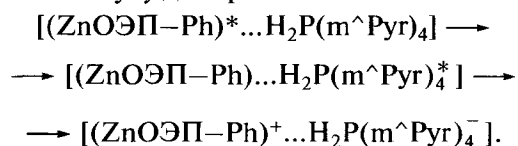
Иная последовательность релаксационных процессов имеет место в пентаде типа II  $[(\text{ZnOEP}-\text{Ph}-\text{ZnP}(\text{iso-PrPh})_3) \otimes \text{H}_2\text{P}(\text{m}^{\wedge}\text{Pyr})_4]$ . Как уже отмечалось, в комплексах этого типа в МЦГ при 295 К наблюдается сильное тушение флуоресценции Zn-гетеродимера, вызванное эффективным ПЭ на порфириновый экстралиганд (табл. 1), в то время как полностью отсутствует эффект сенсбилизации флуоресценции молекулы экстралиганда (рис. 4б).

Проведенные расчеты позволяют предположить наличие двух каналов тушения флуоресценции пентады этого типа. Первый из них связан с наличием вклада ПЗ в нижних экситонных состояниях (см. выше). Возможно, что такой механизм тушения мог бы реализоваться при возбуждении комплекса в полосу поглощения молекул донора ZnOEP-Ph или акцептора  $\text{ZnP}(\text{iso-PrPh})_3$ . Однако при наличии в пентаде эффективного ПЭ с молекул Д или А на лиганд ( $k_{\text{ПЭ}}^{\text{теор}} \approx 10^{11} \text{ с}^{-1}$ , табл. 1) тушение флуоресценции по такому каналу выглядит неэффективным. Отметим, что данные экситонные состояния ПЗ-природы расположены на  $\sim 0.11$  эВ выше нижнего ЛВ состояния экстралиганда (табл. 2, № 1, 2). В связи с этим отсутствие флуоресценции пентады типа II при непосредственном возбуждении в полосу  $Q_y$  поглощения порфиринового экстралиганда (рис. 4в) за счет обратного ПЭ электронного возбуждения на молекулы Д или А ( $\Delta E \approx -1500 \text{ см}^{-1}$ ) представляется маловероятным.

Отсутствие флуоресценции в таких условиях можно связать с существенным понижением энергии состояния с ПЗ с молекулы донора на экстралиганд. Следует отметить, что перенос электрона и образование ион-радикальных состояний пары Д-А в этом случае происходит с участием не нижних вакантных, а верхних заполненных молекулярных орбиталей донора и акцептора электрона.

Процесс переноса электрона в пентаде в этом случае можно представить следующим образом. После оптического возбуждения донорной компоненты ZnOEP-Ph в пентаде реализуется эффективный ПЭ на молекулу L, приводящий к формированию ЛВ синглетного состояния порфиринового экстралиганда ( $E = 1.88$  эВ). После этого в комплексе происходит энергетически благоприятный ФПЭЛ с участием ВЗМО молекул

Д и L, что соответствует переносу “дырки” с молекулы экстралиганда  $\text{H}_2\text{P}(\text{m}^{\wedge}\text{Pyr})_4$  в ЛВ состоянии на молекулу донора по схеме



Рассчитанное значение матричного элемента  $H_{12}$  для такого процесса ФПЭЛ  $3.5 \text{ см}^{-1}$ , что несколько меньше, чем для прямого переноса электрона с возбужденного синглетного состояния молекулы донора ZnOEP-Ph на порфириновый экстралиганд, где  $H_{12} = 6 \text{ см}^{-1}$  [29]. В то же время энергия ПЗ-состояния  $[(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}^+ \dots \text{H}_2\text{P}(\text{m}-\text{Pyr})_4^-]$  для тетраметапиридил-замещенной пентады типа II в толуоле при 295 К, определенная по формуле (7) с учетом уменьшения зазора между орбиталями, вовлеченными в перенос электрона, оказалась по нашим расчетам ниже ПЗ-состояния триады  $E(\text{ПЗ}) = 1.93$  эВ [29] приблизительно на 0.28 эВ и составила 1.65 эВ.

Свободная энергия ФПЭЛ  $\Delta G_0$  для пентады типа II, определяемая разностью энергий конечного ион-радикального ПЗ-состояния и начального ЛВ состояния  $S_1$  молекулы лиганда, для ФПЭЛ такого типа согласно (5) равна  $-0.23$  эВ. Соответственно энергия активации  $\Delta G^*$  при вычисленном нами значении энергии внутренней реорганизации  $\lambda = 0.42$  эВ (см. (9) и (10)) оказалась равной 0.02 эВ ( $\sim 160 \text{ см}^{-1}$ ), а константа скорости переноса электрона  $k_{\text{ФПЭЛ}}$ , определенная по формуле (8) для рассматриваемого ФПЭЛ при 295 К ( $k_B T = 209 \text{ см}^{-1}$ ), составляет  $1.8 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Если учесть, что константа скорости внутримолекулярной дезактивации возбужденного состояния  $S_1$  экстралиганда при 295 К  $k_{(S_1-S_0)} = 1/\tau_D^0 \approx 7 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ , то в этих условиях ФПЭЛ с участием ВЗМО взаимодействующих донорно-акцепторных компонент пентады должен привести примерно к 25-кратному тушению ее флуоресценции. При понижении температуры растворителя вплоть до 150 К, когда тепловая энергия молекулы ( $k_B T \approx 100 \text{ см}^{-1}$ ) становится существенно меньше энергии активации ФПЭЛ  $\Delta G^* = 160 \text{ см}^{-1}$ , ФПЭЛ “вымораживается”, и в пентадном комплексе появляется заметная флуоресценция экстралиганда.

Таким образом, на основании сравнительного анализа экспериментальных данных и рассчитанных констант релаксационных процессов можно заключить, что в толуоле при 295 К в пентаде типа II основным каналом дезактивации ЛВ состояний донорно-акцепторных компонент гетеродимера ZnOEP-Ph и  $\text{ZnP}(\text{iso-PrPh})_3\text{Ph}$  является эффективный ПЭ на экстралиганд  $\text{H}_2\text{P}(\text{m}-\text{Pyr})_4$  с последующим процессом фотоиндуцированного



переноса “дырки” с экстралиганда на донорную компоненту Zn-гетеродимера.

В настоящей работе в жидких неполярных растворах при 295 К реализована направленная самосборка двух типов наноразмерных пентадных комплексов, содержащих пять тетрапиррольных макроциклов. Формирование пентадных комплексов основано на двухточечной экстраординации симметричного и несимметричного ковалентно связанного димера Zn-порфиринов с молекулой Cu-производного (пентада типа I) или свободного основания (пентада типа II) *тетра*металпиридил-замещенного порфиринового экстралиганда соответственно. Оптимизированная структура пентады получена методом DFT с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP и базиса 6-31g(d). На основании спектрально-кинетических данных и теоретических расчетов получена информация по структуре электронных состояний и энергетике электронных взаимодействий компонент пентады, участвующих в переносе электрона. Исследованы механизмы релаксационных процессов и определены константы скорости направленного ПЭ ( $k_{ПЭ} \sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ) и ФПЭЛ ( $k_{ФПЭЛ} \approx (1.8-6.0) \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ ), приводящего к формированию низколежащего ПЗ-состояния в мультимолекулярных комплексах порфиринов. Обнаружено сильное влияние температуры растворителя на эффективность релаксационных процессов в исследуемых системах. Установлена роль низколежащего ПЗ-состояния и обменных *d*- $\pi$ -эффектов (Cu-содержащая пентада) в тушении флуоресценции пентадных комплексов.

Результаты, полученные при исследовании релаксационных процессов в структурно организационных самособирающихся пентадных комплексах, характеризующихся эффективным переносом энергии (или электрона), носят как фундаментальный, так и практический характер и могут найти применение в молекулярной электронике при разработке светочувствительных супрамолекулярных систем с требуемыми спектральными и окислительно-восстановительными свойствами.

Авторы выражают искреннюю благодарность ГКПНИ “КМС-17” и “Нанотех 6.18”, а также проекту БРФФИ № Ф08-129 за частичную финансовую поддержку.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Calzaferri G., Lutouskaya K.* // *Phochem. Photobiol. Sci.* 2008. V. 7. P. 879–910.
2. *Li Jiang., Yulian Li.* // *Phochem. Photobiol. Sci.* 2007. V. 11. P. 299–312.
3. *Visser J., Katsonis N., Viscario J., Feringa B.L.* // *Langmuir.* 2009. V. 25. P. 5980–5985.
4. *Kumar A., Sun S.-S., Lees A.J.* // *Coord. Chem. Rev.* 2008. V. 252. P. 922–939.
5. *Konishi T., Horie M., Wada T., Ogasawara S., Kikuchi J.* // *Phochem. Photobiol. Sci.* 2007. V. 11. P. 342–347.
6. *Engel G.S., Calhoun T.R., Read E.L., Ahn T.-K., Mancal T., Cheng Y.-C., Blankenship R.E., Fleming G.R.* // *Nature.* 2007. V. 446. P. 782–786.
7. *Ivashin N., Larsson S.* // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. P. 12124–12133.
8. *Milanesio M.E., Alvarez G., Bertolotti S.G., Durantini E.N.* // *Phochem. Photobiol. Sci.* 2008. V. 7. P. 963–972.
9. *Ivashin N., Larsson S.* // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 375. P. 383–387.
10. *Nakamura Y., Hwang I.-W., Aratani N., Ahn T.K., Ko D.M., Takagi A., Kawai T., Matsumoto T., Kim D., Osuka A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 236–246.
11. *Okamoto K., Fukuzumi S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 13922–13923.
12. *Sandanayaka A.S.D., Subbaiyan N.K., Chitta R., Araki Y., Ito O., D'Souza F.* // *J. Porph. Phtahl.* 2008. V. 12. P. 857–865.
13. *Ogawa K., Hara C., Kobuke Y.* // *J. Porph. Phthal.* 2007. V. 11. P. 359–367.
14. *Zenkevich E.I., von Borczyskoski C.* // *Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications* / Ed. by Tripathy S.K., Kumar J., Nalwa H.S. American Scientific Publishers, 2002. V. 2. P. 301–348.
15. *Зенькевич Э.И., Сагун Е.И., Кнюкшто В.Н., Шульга А.М., Бачило С.М.* // *Успехи химии порфиринов* / Под ред. Голубчикова О.А., СПб. Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 2004. Т. 3. С. 76–104.
16. *Zenkevich E., von Borczyskowski C.* // *Book Inv. Pap. Fundamental Photoprocesses and Inhomogeneous Broadening of Electronic Spectra of Organic Molecules in Solutions.* Slupsk; Poland: Pedagogical Acad. Press, 2006. P. 123–155.
17. *Sortino S.* // *Phochem. Photobiol. Sci.* 2008. V. 7. P. 911–924.
18. *Bottari G., Olea D., Gomez-Navarro C., Zamora F., Gomez-Herrero J., Torres T.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 2026–2031.
19. *Шульга А.М., Пономарев Г.В.* // *Химия гетероцикл. соединений.* 1984. № 7. С. 922–927.
20. *Barnett G.H., Hudson M.F., Smith K.M.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1975. P. 1401–1403.
21. *Chernook A.V., Shulga A.M., Zenkevich E.I., Rempel U., von Borczyskowski C.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 1918–1926.
22. *Chernook A.V., Rempel U., von Borczyskowski C., Zenkevich E.I., Shulga A.M.* // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 254. P. 229–241.
23. *Шульга А.М., Пономарев Г.В.* // *Химия гетероцикл. соединений.* 1988. № 3. С. 339–344.
24. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // *Gaussian 03. Revision C. 01.* Gaussian Inc., Wallingford CT. 2004.
25. *Flükiger P., Lüthi H.P., Portmann S., Weber J.* // *Molekul 4.3.* Swiss Center for Sci. Comp. Manno, Switzerland, 2000.

26. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. № 7. P. 5648–5652.
27. *Becke A.D.* // *Phys. Rev. A.* 1988. V. 38. № 6. P. 3098–3100.
28. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. № 2. P. 785–789.
29. *Сагун Е.И., Зенькевич Э.И., Кнюкшто В.Н., Шульга А.М., Ивашин Н.В.* // *Опт. и спектр.* 2009. Т. 107. № 6. С. 1011–1025.
30. *Hanson L.K., Fajer J., Thompson M.A., Zerner M.C.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. № 15. P. 4728–4730.
31. *Vacon A.D., Zerner M.C.* // *Theor. Chim. Acta.* 1979. V. 53. P. 21–54.
32. *Zenkevich E., Sagun E., Knyukshto V., Shulga A., Mironov A., Efremova O., Bonnett R., Pinda Songca S., Kassem M.* // *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 1996. V. 33. P. 171–180.
33. *Кузьмицкий В.А., Соловьев К.Н., Цвирко М.П.* // *Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применения* / Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Наука, 1987. С. 7–126.
34. *Гуринович Г.П., Зенькевич Э.И., Шульга А.М., Сагун Е.И., Суйсалу А.* // *ЖПС.* 1984. Т. 41. № 3. С. 446–455.
35. *Osuka A., Maruyama K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 4454–4456.
36. *Kim D., Holten D., Gouterman M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. № 4. P. 2793–2798.
37. *Asano M., Kaizu Y., Kobayashi T.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89. P. 6567–6576.
38. *Kobayashi T., Huppert D., Straub K.D., Rentzepis P.N.* // *Photochem. Photobiol.* 1979. V. 70. № 4. P. 1720–1726.
39. *Brookfield R.L., Ellul H., Harriman A.* // *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 2.* 1985. V. 81. P. 1837–1848.
40. *Zenkevich E.I., Shulga A.M., Chernook A.V., Sagun E.I., Gurinovich G.P.* // *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sciences.* 1995. V. 107. № 6. P. 795–802.
41. *Toyama N., Asano-Someda M., Ichino T., Kaizu Y.* // *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104. P. 4857–4865.
42. *Zenkevich E.I., Losev A.P., Kochubeev G.A., Gurinovich G.P.* // *J. Mol. Struct.* 1978. V. 45. P. 423–436.
43. *Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А.* *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения.* Л.: Наука, 1997. 312 с.
44. *Кузьмицкий В.А.* // *ТЭХ.* 1990. Т. 26. № 3. С. 257–267.
45. *Кузьмицкий В.А.* // *ТЭХ.* 1990. Т. 26. № 4. С. 396–403.
46. *Marcus R.A.* // *Rev. Mod. Phys.* 1993. V. 65. P. 599–610.
47. *Kavarnos G.J.* // *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer.* N.Y.: VCH Publishers, Inc., 1993. P. 1–51.
48. *Rehm D., Weller A.* // *Isr. J. Chem.* 1970. V. 8. P. 259–271.
49. *Gust D., Moore T.A., Moore A.L., Kang H.K., DeGraziano J.M., Liddell P.A., Seely G.R.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 13637–13642.
50. *Murrov S.L., Carmichael I., Hug G.L.* // *Handbook of Photochemistry.* New York–Basel–Hong Kong: Marcel Dekker, Inc., 1993. P. 283–287.
51. *Wasielowski M.R.* // *Chem. Rev.* 1992. V. 92. P. 435–461.
52. *Osuka A., Yamada H., Maruyama K., Mataga N., Asahi T., Ohkoshi M., Okada T., Yamazaki I., Nishimura Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 9439–9452.
53. *Fraser D.D., Bolton J.R.* // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 1626–1633.
54. *Кнюкшто В.Н., Сагун Е.И., Шульга А.М., Бачило С.М., Старухин Д.А., Зенькевич Э.И.* // *Опт. и спектр.* 2001. Т. 90. № 1. С. 76–87.