

УДК 535.373.3:541.14:539.19

## ВЛИЯНИЕ ЭКСТРАЛИГАНДИРОВАНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРОЦЕССЫ ТУШЕНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МУЛЬТИПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

© 2011 г. Е. И. Сагун\*, Э. И. Зенькевич\*\*, В. Н. Кнюкшто\*, А. М. Шульга\*

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

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

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

Поступила в редакцию 20.05.2010 г.

На основании исследования спектрально-кинетических параметров димеров Zn-порфиринов и мультипорфириновых самособирающихся комплексов, сформированных на их основе, установлено, что экстралигандирование димеров пиридином не приводит к заметному понижению энергии триплетного уровня  $E(T_1)$ . Показано, что усиление безызлучательной дезактивации  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  энергии электронного возбуждения димеров Zn-порфиринов в этом случае обусловлено не только ростом фактора Франка–Кондона. Обсуждены механизмы тушащего действия экстралиганда, связанные с акцептирующей ролью высокочастотных обертонов колебаний молекул экстралигандов, усилением спин-орбитального взаимодействия из-за понижения энергии  $\sigma\pi^*$ -состояний и внеплоскостной дисторсией димеров, вызванной выходом иона  $Zn^{2+}$  из плоскости тетрапиррольного макроцикла. Тушение триплетных состояний экстралигандированных димеров Zn-порфиринов молекулярным кислородом в жидких растворах при 295 К зависит от характера донорно-акцепторных взаимодействий с пиридином и жесткости связующего молекулярного фрагмента. Установлено, что константы скорости кислородного тушения возбужденных электронных состояний  $S_1$  и  $T_1$  мультипорфириновых комплексов зависят от их строения и состава, а также от стерических препятствий, создаваемых димерами (“эффекты экранирования”) для контактных взаимодействий  $\pi$ -сопряженной системы свободного основания (“экстралиганда”) с молекулярным кислородом. Эффекты экранирования экстралигандов молекулами димеров Zn-порфиринов, уменьшающие константы скорости кислородного тушения  $k_S$  и  $k_T$ , практически не влияют на значения квантовых выходов генерации синглетного кислорода  $\gamma_\Delta$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что тетрапиррольные соединения играют важную роль при решении многих научных и прикладных задач (фотодинамическая терапия, электрохимические сенсоры, рецепторный анализ, промышленный катализ [1], молекулярная электроника [2, 3], нелинейная оптика [4], запасание и преобразование солнечной энергии [5]). Эффективность практического использования тетрапиррольных соединений различных классов определяется их спектральными и окислительно-восстановительными характеристиками, при этом во многих случаях пути и динамика фотоиндуцированных процессов существенно зависят от условий микроокружения, влияющего на их структуру и свойства возбужденных электронных состояний. Так, например, в природных условиях центральные ионы металлов биологических пигментов (хлорофиллы, бактериохлорофиллы и т.д.), как правило, нековалентно связаны с дополнительными экстралигандами, в качестве

которых выступают аминокислоты боковых цепей [6]. Такие пигмент-белковые комплексы, имеющие определенную структурную и энергетическую организацию, характеризуются строгой направленностью их функциональных свойств в различных биопроцессах [7, 8]. При этом экстралигандирование тетрапиррольных соединений может существенно повлиять на положение уровней энергии, их окислительно-восстановительные потенциалы, а следовательно, и на эффективность протекания природных темновых и фотоиндуцированных процессов (каталитическое ускорение биохимических процессов, фотоиндуцированное разделение зарядов, генерация синглетного кислорода в растворах и опухолях и т.п.).

Можно обоснованно утверждать, что на данный момент достигнута достаточно полная ясность в понимании спектрально-кинетических эффектов экстралигандирования мономерных молекул металлокомплексов порфиринов [9], а также интерпретации процессов тушения их возбуж-

денных состояний молекулярным кислородом [10]. Следует отметить, что исследованию закономерностей тушения низших возбужденных электронных состояний металлокомплексов химических димеров порфиринов в условиях экстралигандирования и взаимодействия с молекулярным кислородом, приводящим к фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода ( $^1\Delta_g$ ), в литературе уделено значительно меньше внимания [11, 12], а для мультипорфириновых ансамблей такие данные в литературе практически отсутствуют.

В данной работе были исследованы ряд димеров Zn-комплексов тетрапиррольных соединений (порфирины, хлорины, циклодимеры), а также мультипорфириновые триадные и пентадные комплексы, сформированные на их основе. Выбор Zn-комплексов тетрапиррольных соединений, применяемых для синтеза химических димеров и формирования мультипорфириновых ансамблей, обусловлен рядом причин. Во-первых, 4-координированные Zn-комплексы обладают относительно высокой фотостабильностью и способны к образованию пятой координационной связи за счет присоединения одного экстралиганда [13–16]. Известно, что Zn-порфирины, Zn-хлорины и их пиридинатные комплексы обладают заметной флуоресценцией и фосфоресценцией (при 77 К), что позволяет исследовать дезактивацию синглетных ( $S_1$ ) и триплетных ( $T_1$ ) состояний в таких системах [17–19]. Во-вторых, эти комплексы имеют сравнительно низкие потенциалы окисления [20], что делает их также удобными объектами для изучения фотоиндуцированных электроно-транспортных процессов в мультимолекулярных ансамблях, содержащих акцепторы электрона.

Целью данной работы являлись исследование и сравнительный анализ влияния экстралигандирования на дезактивацию низших возбужденных электронных состояний  $S_1$  и  $T_1$  различных типов мультипорфириновых систем, а также на процессы их взаимодействия с молекулярным кислородом.

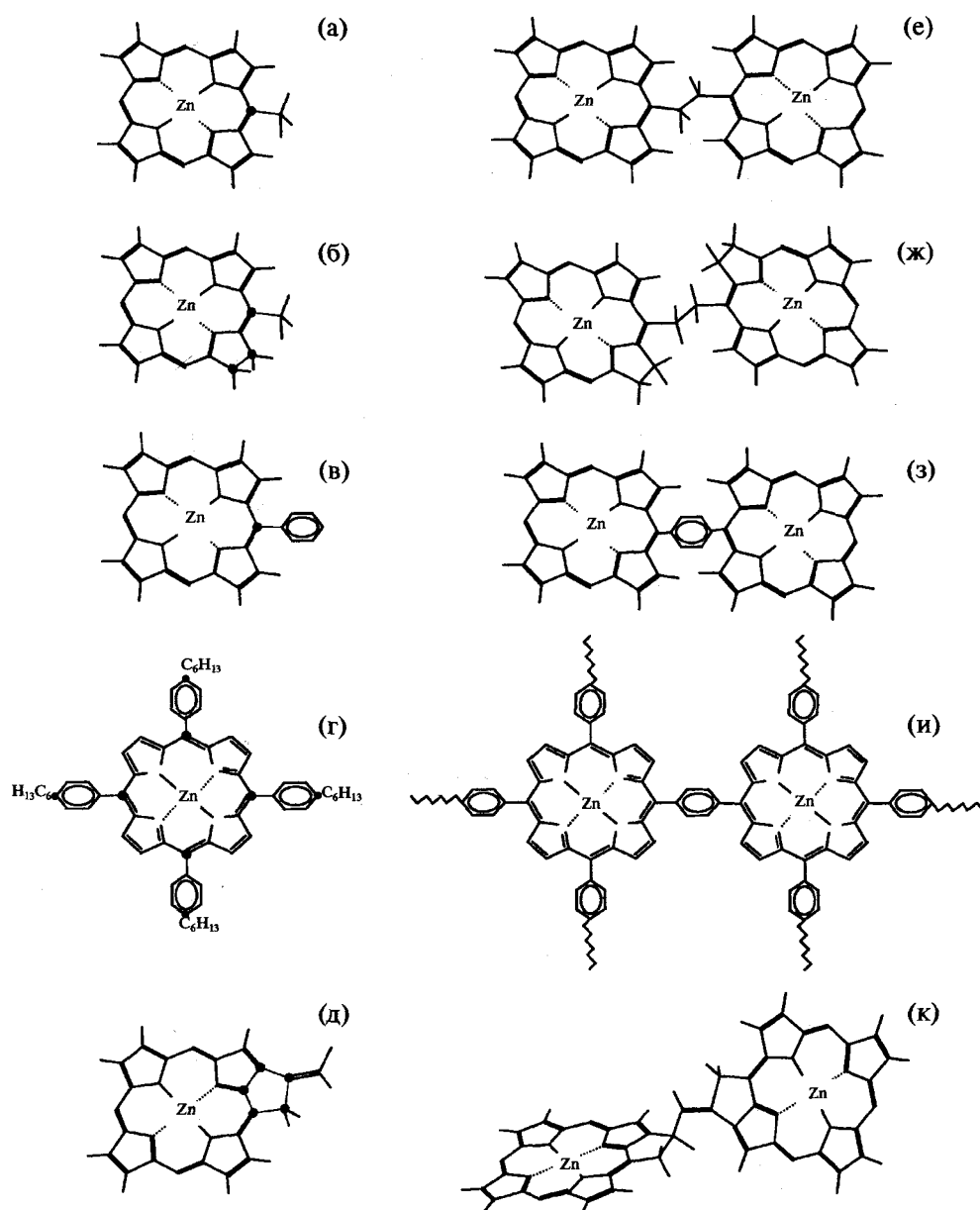
## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Структурные формулы и используемые обозначения исходных мезо-замещенных мономерных молекул и исследуемых химических димеров Zn-порфиринов и хлоринов с учетом данных ЯМР( $^1\text{H}$ ) и масс-спектроскопии приведены на рис. 1. Синтез, очистка, установление структуры и идентификация химических димеров с жестким фенильным (Ph) связующим фрагментом (спейсером) 1,4-бис- $\{[\text{Zn}(\text{II})]5-(2,3,7,8,12,13,17,18\text{-октаэтил-порфиринил})\}$ бензол,  $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}$ , и 1,4-бис- $\{[\text{Zn}(\text{II})]5-(10,15,20\text{-три}(p\text{-гексилфенил})\text{-порфиринил})\}$ бензол,  $(\text{ZnHTPP})_2$ , основанных на мо-

номерных молекулах Zn-октаэтилпорфина, ZnOEP и Zn-гексилтетрафенилпорфина, ZnHTTP соответственно, были проведены по методикам, описанным в [21] и ссылках, приведенных в данной работе. Синтез и идентификация димеров 1,2-бис- $\{[\text{Zn}(\text{II})]5-(2,3,7,8,12,13,17,18\text{-октаэтил-порфиринил})\}$ этан,  $(\text{ZnOEP})_2$  и 1,2-бис- $\{[\gamma\text{-Zn}(\text{II})\text{-октаэтил-хлоринил}]\}$ этан,  $(\text{ZnOEChl})_2$ , в которых  $\pi$ -сопряженные макроциклы ковалентно связаны по мезо-положениям через гибкий спейсер  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , (Zn-этан-бис-порфирин, Zn-этан-бис-хлорин соответственно), выполнены по методикам, изложенным в [22, 23]. Процедура синтеза и идентификации химического димера Zn-циклопентанпорфина,  $(\text{Zn}-3^1,5^1\text{-CD})$ , представлена в [24]. Этот димер включает одну молекулу Zn- $3^1,5^1$ -цикло- $3^1$ -метил-2,7,8,12,13,17,18-гептаэтилпорфина (ZnOЭП-цикл) и вторую молекулу Zn- $3^1,5^1$ -цикло- $3^1$ -экзометилен-2,7,8,12,13,17,18-гептаэтил-21Н,23Н-порфин (ZnOЭП-цикл= $\text{CH}_2$ ).

Формирование в растворах самособирающихся мультипорфириновых комплексов с направленно изменяемой структурой и контролируемым числом взаимодействующих компонент было осуществлено за счет комбинации методов химического синтеза (ковалентно связанные Zn-содержащие димеры) и нековалентных координационных взаимодействий (эффекты экстралигандирования) центральных ионов  $\text{Zn}^{2+}$  с неподеленной парой электронов атомов азота (N) мезо-пиридинных заместителей свободного основания тетрапиррольного экстралиганда (L).

Для самосборки триадных комплексов (рис. 2д–2з) в качестве экстралигандов были использованы мономеры свободного основания порфирина ( $\text{H}_2\text{P}$ ) с пиридинными заместителями  $(\text{Pyr})_n$  в мезо-положениях макроцикла, синтез которых описан ранее [19]. В этих соединениях два атома азота (N) находились либо в пара-, либо в мета-положении двух ( $n = 2$ ) соседних  $(\text{H}_2\text{P}(p\text{-Pyr})_2$  и  $\text{H}_2\text{P}(m\text{-Pyr})_2$  соответственно) или противоположных  $\text{H}_2\text{P}(m\text{-Pyr})_2$  пиридинных колец (рис. 2а–2в). Самосборка пентадного комплекса (рис. 2и) происходила в условиях координационного взаимодействия центральных ионов  $\text{Zn}^{2+}$  двух димеров экстралигандом, в качестве которого был использован мономер свободного основания порфирина (рис. 2г) с атомами N в мета-положении четырех ( $n = 4$ ) пиридинных колец  $\text{H}_2\text{P}(m\text{-Pyr})_4$ , синтез которого описан в [23, 25]. Формирование самособирающихся пентадных комплексов при комнатной температуре происходило при титровании разбавленных растворов ( $C \sim 5 \times 10^{-7} - 8 \times 10^{-6}$  М) химических димеров Zn-порфиринов концентрированными ( $C \sim 0.3 \times 10^{-4} - 1.6 \times 10^{-4}$  М) растворами экстралигандов.



**Рис. 1.** Структурные формулы исследованных мономеров (слева, а–д) и химических димеров (справа, е–к) тетрапиррольных соединений, а также используемые сокращения: а –  $\text{ZnOEP-CH}_3$ , б –  $\text{ZnOEChl-CH}_3$ , в –  $\text{ZnOEP-Ph}$ , г –  $\text{ZnHTPP}$ , д –  $\text{ZnOЭП-цикл=CH}_2$ , е –  $\text{ZnOEP-CH}_2\text{-CH}_2\text{-ZnOEP}$ ,  $(\text{ZnOEP})_2$ ; ж –  $\text{ZnOEChl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-ZnOEChl}$ ,  $(\text{ZnOEChl})_2$ ; з –  $\text{ZnOEP-Ph-ZnOEP}$ ,  $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}$ ; и –  $\text{ZnHTPP-ZnHTPP}$ ,  $(\text{ZnHTPP})_2$ ; к –  $\text{ZnOЭП-цикл-ZnOЭП-цикл=CH}_2$ ,  $(\text{Zn-3}^1,5^1\text{-CD})$ .

В качестве растворителей использовали нелигандирующие растворители толуол (Тол) и метилциклогексан (МЦГ, Aldrich), осушенный над металлическим Na. В случае *мезо*-замещенных мономерных молекул и химических димеров Zn-порфиринов и хлоринов экстралигандом служил пиридин (Пир), осушенный над BaO по стандартным методикам. Все эксперименты выполнялись на свежеприготовленных растворах исследуемых соединений. Спектры поглощения регистрировались на автоматическом двухлучевом спектрофо-

тометре Cary-500 M (Varian, США) с использованием кварцевых кювет  $10 \times 10$  мм (Type 111 QS, VWR Inter., Германия). Основные спектрально-люминесцентные исследования и измерения кинетических параметров затухания флуоресценции и фосфоресценции были выполнены на высокочувствительных автоматизированных установках, подробно описанных в работе [26], где также приведены основные методики и погрешности измерений. При измерении квантовых выходов флуоресценции  $\Phi_F$  и фосфоресценции  $\Phi_{Ph}$

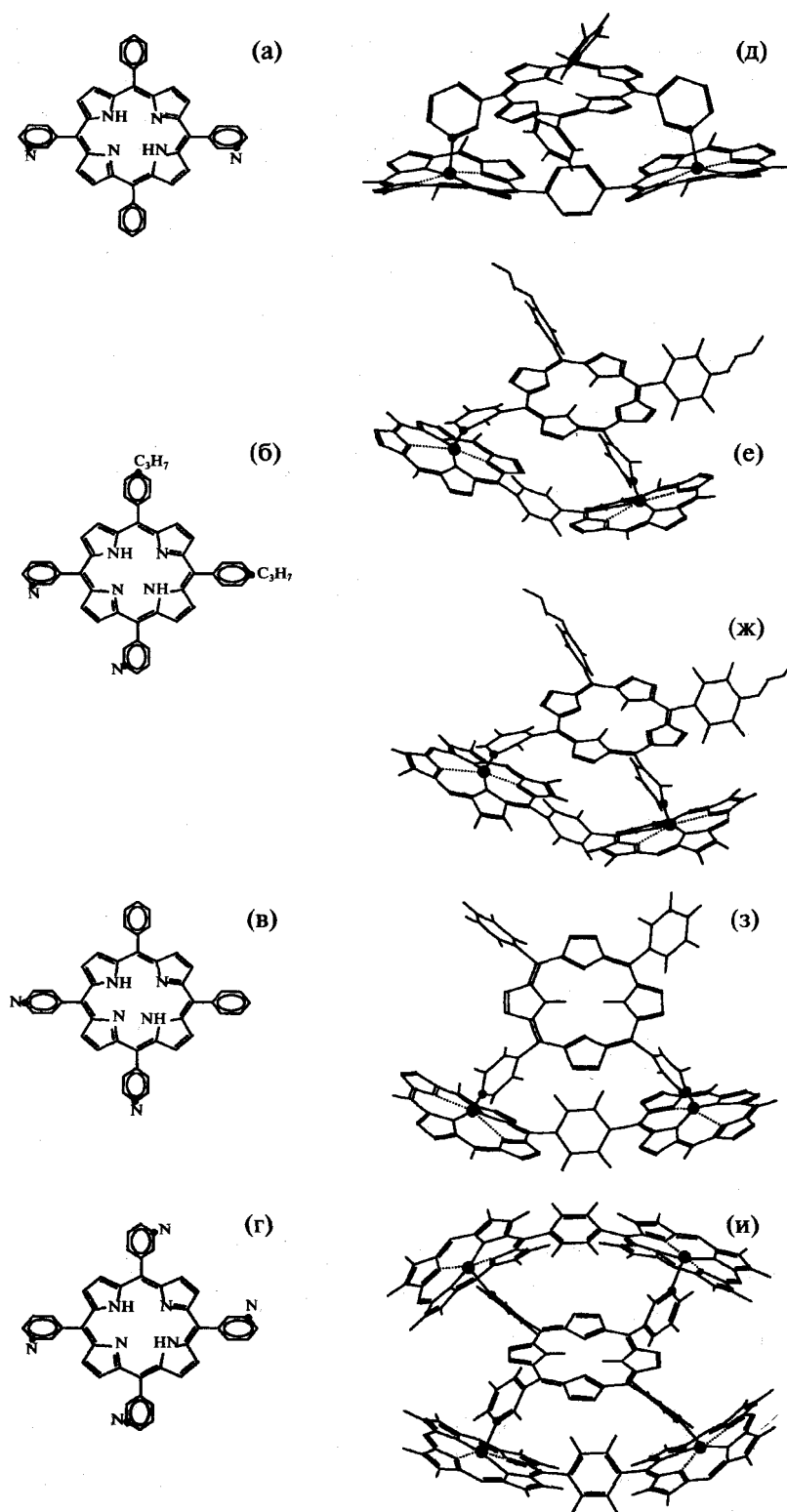


Рис. 2. Структурные формулы используемых экстралигандов (слева, а–г) и оптимизированные геометрии самособирающихся мультимолекулярных комплексов порфиринов (справа, д–и), рассчитанные по программе HyperChem, release 4, HyperCube Inc., полуэмпирические методы AM1 и PM3. Экстралиганды: а –  $H_2P(m\text{-Pyr})_2(Ph)_2$ , б –  $H_2P(m^{\wedge}Pyr)_2(iso\text{-PrPh})_2$ , в –  $H_2P(p^{\wedge}Pyr)_2(Ph)_2$ , г –  $H_2P(m\text{-Pyr})_4$ . Триады: д –  $(ZnHTPP)_2@H_2P(m\text{-Pyr})_2(Ph)_2$ , е –  $(ZnHTPP)_2@H_2P(m^{\wedge}Pyr)_2(iso\text{-PrPh})_2$ , ж –  $(ZnOEP)_2Ph@H_2P(m^{\wedge}Pyr)_2(iso\text{-PrPh})_2$ , з –  $(ZnHTPP)_2@H_2P(p^{\wedge}Pyr)_2(Ph)_2$ . Пентада: и –  $2(ZnOEP)_2Ph@H_2P(m\text{-Pyr})_4$ . *Пара*-гексилфенильные заместители  $Ph(p\text{-}C_6H_{13})$ , находящиеся в *мезо*-положениях димера  $(ZnHTPP)_2$  в составе триад (д, е, з), а также этильные группы  $-C_2H_5$  по  $\beta$ -положениям димера  $(ZnOEP)_2$  в триаде (ж) и пентаде (и) не приведены.

исследуемых соединений в качестве эталона использовался ZnOEP в МЦГ ( $\phi_F = 0.04$ ,  $\tau_S = 1.6$  нс при 295 К;  $\phi_{Ph} = 0.085$ ,  $\tau_{Ph} = 125$  мс при 77 К [14]). Кинетика дезактивации возбужденных  $T_1$ -состояний, а также генерация синглетного кислорода измерялись на лабораторном универсальном измерительном комплексе, описанном в [27]. Возбуждение образцов производилось второй гармоникой ( $\lambda = 532$  нм) частотного Nd<sup>3+</sup>:YAG-лазера с активной модуляцией добротности ЛТИ-401 (энергия импульса  $E = 1-5$  мДж с разбросом в  $\pm 5\%$ , длительность  $\Delta t_{1/2} = 15$  нс).

Бимолекулярные константы скорости тушения возбужденных триплетных ( $T_1$ ) и синглетных ( $S_1$ ) состояний исследуемых соединений молекулярным кислородом  $k_T$  и  $k_S$  соответственно при 295 К рассчитывались по формуле

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

где  $\tau_T$  и  $\tau_S$  — времена жизни возбужденных состояний  $T_1$  и  $S_1$  в присутствии кислорода,  $\tau_T^0$  и  $\tau_S^0$  — времена жизни этих состояний в дегазированных растворах,  $[O_2]$  — концентрация растворенного кислорода  $1.8 \times 10^{-3}$  М в толуоле и  $2.6 \times 10^{-3}$  М в МЦГ [28]. Относительные ошибки измерений для исследуемых параметров составляли  $\pm 3\%$  для  $\tau_S$ ,  $\pm 5-7\%$  для  $\tau_T$ ,  $\pm 10\%$  для  $k_S$  и  $\pm 15\%$  для  $k_T$ .

Процедура измерения квантового выхода генерации синглетного кислорода ( $\gamma_\Delta$ ) основывалась на сравнительном анализе интенсивностей фотосенсибилизированной люминесценции синглетного кислорода ( $I_\Delta$ ) исследуемого соединения ( $I_x$ ) и эталона ( $I_0$ ) при  $\lambda = 1.27$  мкм. В том случае, когда исследуемое соединение и эталон находились в одном растворителе, величина  $\gamma_\Delta^x$  для исследуемого соединения определялась по формуле

$$\gamma_\Delta^x = \gamma_\Delta^0 I_x \beta_0 / I_0 \beta_x, \quad (2)$$

где  $\gamma_\Delta^0$  — квантовый выход фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода эталона,  $\beta_x = (1 - 10^{-D_x})$  и  $\beta_0 = (1 - 10^{-D_0})$  — доли света, поглощенного исследуемым и эталонным растворами на длине волны фотовозбуждения соответственно. Значения интенсивностей  $I_x$  и  $I_0$  получали путем усреднения ( $\sim 30$  импульсов лазера) и экстраполяции экспериментальных данных к максимальной интенсивности лазерного возбуждения. При измерениях величины  $\gamma_\Delta^x$  в качестве эталонного соединения использовался Pd-мезопорфирин, Pd-MP ( $\gamma_\Delta^0 = 1.0$  [29]). Во всех случаях оптическая плотность исследуемых и эталонных

растворов на длине волны возбуждения не превышала  $D = 0.2$  при длине оптического пути 10 мм. Относительная ошибка измерения  $\gamma_\Delta^x$  не превышала 15%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Спектрально-кинетические свойства исследуемых мультимолекулярных комплексов

**Химические димеры.** На рис. 3 приведены изменения спектров поглощения исследуемых димеров Zn-комплексов тетрапиррольных соединений при их взаимодействии с пиридином. В табл. 1 также представлены спектрально-люминесцентные и фотофизические параметры для некомплексированных и экстралигандированных форм исследуемых соединений. Для проведения сравнительного анализа по влиянию экстралигандирования на спектрально-кинетические свойства димеров в табл. 1 также представлена информация для исходных Zn-содержащих мономерных молекул, имеющих в мезо-положении тетрапиррольного макроцикла заместители, родственные по химическому составу и природе связующим молекулярным фрагментам, используемым в химических димерах.

При изложении экспериментального материала представляется уместным отдельно обсудить результаты, полученные при исследовании влияния экстралигандирования (пиридин) на спектрально-люминесцентные свойства Zn-димеров тетрапиррольных соединений с двумя различными типами спейсеров между тетрапиррольными макроциклами: 1) жестким фенильным спейсером в димерах (ZnOEP)<sub>2</sub>Ph и (ZnHTPP)<sub>2</sub> (рис. 1з, 1и) и 2) гибким мостиком  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  в димерах (ZnOEP)<sub>2</sub> и (ZnOEChl)<sub>2</sub> (рис. 1е, 1ж соответственно). Сравнительный анализ результатов, полученных для этих двух групп исходных и комплексированных димеров, позволит выделить в чистом виде спектральные эффекты экстралигандирования, обусловленные взаимодействием  $d$ -орбиталей центрального иона Zn<sup>2+</sup> тетрапиррольных макроциклов димеров с неподеленной парой электронов атома N молекулы пиридина. Как видно из рис. 3а, для пиридинатного комплекса (ZnHTPP)<sub>2</sub> наблюдается батохромный сдвиг и относительный рост интенсивности длинноволновой  $Q_x(0, 0)$ -полосы поглощения и испускания на  $410-560$  см<sup>-1</sup>. Аналогичные эффекты известны для мономерных молекул Zn-TPP [3, 16, 30] и некоторых димеров [31, 32].

Взаимодействие (ZnOEP)<sub>2</sub>Ph с пиридином также приводит к батохромному сдвигу всех полос поглощения и флуоресценции на  $270-440$  см<sup>-1</sup> (рис. 3б). Однако в отличие от димера (ZnHTPP)<sub>2</sub> относительная интенсивность длинноволновой поло-

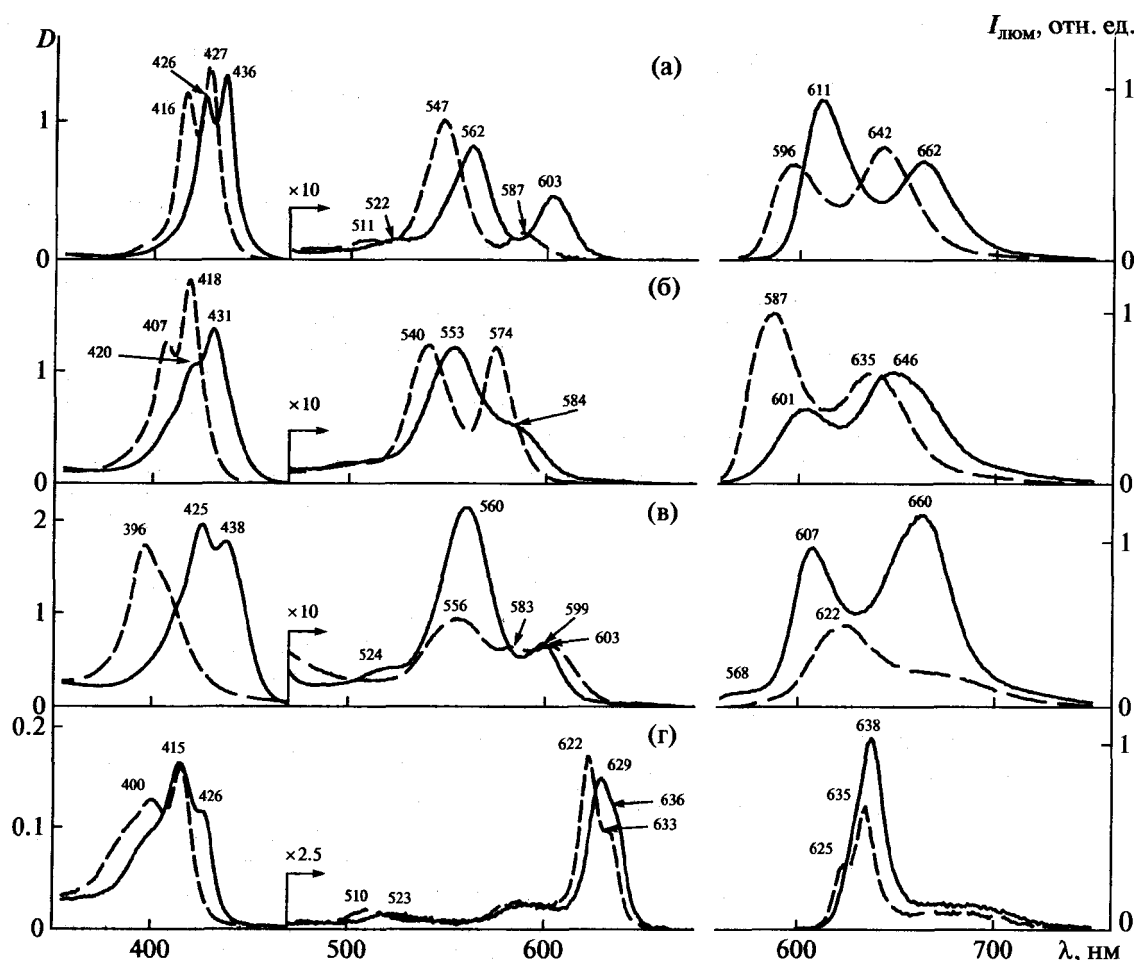


Рис. 3. Спектры поглощения (слева) и флуоресценции (справа) димеров Zn-порфиринов и Zn-хлоринов в МЦГ (штриховая линия) и в смеси растворителей МЦГ–Пир (100 : 1, сплошная линия) при 295 К. Концентрации исследуемых соединений  $(1-3) \times 10^{-6}$  М,  $l = 1$  см. а –  $(\text{ZnHTPP})_2$ , б –  $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}$ , в –  $(\text{ZnOEP})_2$ , г –  $(\text{ZnOEChl})_2$ .

сы  $Q(0, 0)$  для димера  $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}$  при лигандировании уменьшается. В отсутствие сильных экситонных взаимодействий в области длинноволновой полосы  $Q_x(0, 0)$  поглощения химических димеров  $(\text{ZnHTPP})_2$  и  $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}$  с жестким фенильным спейсером (молярные десятичные коэффициенты поглощения  $\epsilon \sim 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) спектральные изменения, наблюдающиеся в этой области, вызваны в основном эффектами экстралигандирования и обусловлены дестабилизацией верхней заполненной молекулярной  $a_{2u}$ -орбитали (ВЗМО). Различное поведение полос  $Q_x(0, 0)$  для  $(\text{ZnHTPP})_2$  и  $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}$  при аксиальном экстралигандировании молекулой пиридина объясняется в рамках четырехорбитальной модели Гутермана [33]. Из нее следует, что интенсивность длинноволновых  $Q_x(0, 0)$ -полос поглощения порфиринов определяется разностью энергий ( $\Delta E$ ) двух верхних заполненных молекулярных орбиталей  $a_{1u}$  и  $a_{2u}$ , т.е. чем больше

абсолютная величина  $\text{const} \times [{}^1E(a_{1u}e_g) - {}^1E(a_{2u}e_g)]^2 = A[Q_x(0, 0)]/A[Q_x(0, 1)]$ , тем слабее квазизапрет для перехода  $S_0-S_1$  и тем сильнее интенсивность этого перехода в поглощении. Результаты квантово-химических расчетов показывают [33], что при окта-алкильном замещении по пиррольным кольцам (как в случае с  $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}$ ) имеет место ситуация, при которой энергии соответствующих ВЗМО определяются неравенством  $E(a_{1u}) > E(a_{2u})$ . При фенильном замещении по мезо-положениям макроцикла  $(\text{ZnHTPP})_2$  ситуация с энергиями ВЗМО противоположная, т.е.  $E(a_{2u}) > E(a_{1u})$ . При экстралигандировании димеров пиридином центральный ион Zn выходит из плоскости макроциклов обоих димеров [34], его связь с  $\pi$ -сопряженной системой ослабевает, что в соответствии с расчетами [33, 35] приводит к возрастанию энергии ВЗМО  $a_{2u}$ , тогда как энергия ВЗМО  $a_{1u}$  остается неизменной. В результате при экстралиган-

Таблица 1. Влияние экстралигандирования на спектрально-люминесцентные и фотофизические параметры мезо-замещенных мономерных молекул и химических димеров Zn-порфиринов и Zn-хлоринов при 77 К

Соединение	Поглощение $\lambda_{0-0}$ , нм	Флуоресценция $\lambda_{0-0}$ , нм	Фосфоресценция $\lambda_{0-0}$ , нм	$\Delta E_{S_1-T_1}$ , см <sup>-1</sup>	$\Phi_F \times 10^2$	$\Phi_{Ph} \times 10^3$	$\tau_{Ph}$ , мс
мезо-замещенные мономеры							
ZnOEP-Ph <sup>a</sup>	575	576	706	3200	3.0	30.0	90.0
	580	582	720	3290	2.5	12.0	54.0
ZnOEP-CH <sub>3</sub>	587	589	745	3560	2.0	7.0	35.0
	591	594	755	3590	1.5	3.0	28.0
ZnHTPP	598	600	793	4060	4.0	7.0	26.0
	616	629	810	3550	4.5	3.0	19.0
ZnOEChl-CH <sub>3</sub>	620	621	840	4200	3.0	0.3	5.0
	625	627	840	4050	3.5	0.3	5.0
Химические димеры							
(ZnOEP) <sub>2</sub> Ph	582	589	740	3460	3.5	10.0	38.0
	590	596	748	3410	2.0	5.0	28.0
Zn-3 <sup>1</sup> ,5 <sup>1</sup> -CD	593	595	755	3560	1.5	15.0	67.0
	594	596	748	3380	1.5	10.0	38.0
(ZnOEP) <sub>2</sub>	599	605	764	3440	4.0	16.0	41.0
	595	598	766	3670	3.5	6.0	28.0
(ZnHTPP) <sub>2</sub>	615	627	830	3900	3.5	1.0	22.0
	617	633	832	3620	4.5	1.0	16.0
(ZnOEChl) <sub>2</sub>	630	630	852	4140	3.0	0.2	5.0
	633	633	850	4030	3.0	0.2	5.0

<sup>a</sup> Верхняя строка относится к МЦГ, а нижняя – к смеси растворителей МЦГ– пиридин (100 : 1).

дировании димера (ZnOEP)<sub>2</sub>Ph множитель  $[^1E(a_{1u}e_g) - ^1E(a_{2u}e_g)]^2$  становится меньше, т.е. интенсивность его полосы  $Q_x(0, 0)$  падает по сравнению с нелигандированной формой. В случае экстралигандирования пиридином димера (ZnHTPP)<sub>2</sub> абсолютное значение параметра  $[^1E(a_{1u}e_g) - ^1E(a_{2u}e_g)]^2$  увеличивается и соответственно интенсивность полосы  $Q_x(0, 0)$  возрастает.

Как видно из рис. 3а и 3б, коротковолновая В-полоса поглощения (Core,  $\lambda = 400-450$  нм) нелигандированных димеров (ZnHTPP)<sub>2</sub> и (ZnOEP)<sub>2</sub>Ph расщеплена на две компоненты, что типично для большинства химических димеров порфиринов [35–41] и обусловлено экситонным взаимодействием сильных В-переходов ( $\epsilon \sim 3 \times 10^5$  М<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>). При образовании пиридинатных комплексов расщепленные компоненты коротковолновой полосы Core димеров (ZnHTPP)<sub>2</sub> и (ZnOEP)<sub>2</sub>Ph также испытывают bathochromic сдвиг  $\sim 520$  и  $740$  см<sup>-1</sup> соответственно.

Спектральная картина экситонного расщепления (отношение интенсивностей компонент), наблюдаемая для этих димеров, имеет свою специфичность. Так, в димере (ZnOEP)<sub>2</sub>Ph, имеющем

объемные этильные заместители по  $\beta$ -положениям пиррольных колец, связующий молекулярный фенильный фрагмент расположен практически ортогонально по отношению к плоскостям взаимодействующих макроциклов [42], т.е. усиление сопряжения двух макроциклов с участием и фенильного спейсера в таком случае маловероятно. Следовательно, в димере (ZnOEP)<sub>2</sub>Ph формирование полосы Core обусловлено исключительно экситонными эффектами. В то же время для димера (ZnHTPP)<sub>2</sub> спектральная картина экситонного расщепления полосы Core может быть обусловлена двумя причинами. Ранее [43] на основании сопоставления экспериментальных абсорбционных данных в растворах при 295 К и квантово-химических расчетов электронных спектров поглощения для различных конформаций димера (ZnTPP)<sub>2</sub> нами была обоснована преимущественная конформация данного димера, в которой фенильный спейсер и плоскости мономерных тетрапиррольных макроциклов расположены друг относительно друга под углом 60°. В этом случае частичное сопряжение молекулярных орбиталей (МО) фенильного связующего фрагмента с  $\pi$ -орбиталями тетрапиррольных макроциклов в димере (ZnHTPP)<sub>2</sub>

должно сказаться на спектральной картине экситонного расщепления полосы *Sore*. Очевидно, что эффективность взаимодействия “через связь” должна существенно зависеть от угла между плоскостями фенильного спейсера и порфириновых макроциклов, поскольку при этом меняется степень перекрытия МО спейсера и мономерных субъединиц. Соответственно экстралигандирование пиридином этого димера может повлиять на характер электронного взаимодействия (coupling) МО фенильного связующего фрагмента и тетрапиррольных макроциклов за счет изменений как двугранного угла между плоскостью спейсера и порфириновыми макроциклами, так и локальной электронной плотности на мезоатомах углерода ( $a_{2u}$ - и  $e_{gx}$ -орбитали), по которым осуществляется связь мономерных субъединиц. В результате спектральные изменения полосы *Sore* для димеров с жесткой структурой  $(ZnHTPP)_2$  и  $(ZnOEP)_2Ph$  при экстралигандировании пиридином будут несколько отличаться.

Электронные спектры поглощения димера  $(ZnOEP)_2$  с гибким молекулярным спейсером  $-CH_2-CH_2-$  и его пиридинатного комплекса приведены на рис. 3в. Обращает на себя внимание тот факт, что расщепление полосы *Sore* имеет разный характер в спектрах поглощения нелигандированного и комплексированного димеров. Так, в спектре поглощения пиридинатного комплекса димера наблюдаются большой красный сдвиг ( $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ ) и четкое выраженное экситонное расщепление ( $\Delta\nu \sim 700\text{ см}^{-1}$ ) полосы *Sore*. Такое поведение полосы *Sore* отражает более сложный характер конформационных изменений этого димера при экстралигандировании. Известно, что в жидких растворах при 295 К димер  $(ZnOEP)_2$  характеризуется конформационной лабильностью порфириновых макроциклов вокруг одиночной связи связующего мостика  $-CH_2-CH_2-$ . В этих условиях реализуется динамическое равновесие между *цис*- и *транс*-конформациями димера с изменением межцентрового расстояния от 5.5 до 10.6 Å. Конформационная динамика этих димеров существенно зависит от температуры и природы растворителя, при этом энергетически наиболее выгодной при понижении температуры является *транс*-конформация [44]. Как следствие, при 295 К формирование полосы *Sore* такого димера отражает вклад обеих конформаций, различающихся энергией экситонных взаимодействий  $V_{12} \sim (\mu_1\mu_2/r^3)f(\varphi, \theta)$  [39, 45], зависящей от межцентрового расстояния  $r$ , угла между плоскостями тетрапиррольных макроциклов  $\varphi$  и относительной ориентации  $\theta$  взаимодействующих диполей ( $\mu_1, \mu_2$ ). Как было показано нами ранее [45], при экстралигандировании пиридином димера  $(ZnOEP)_2$  динамическое равновесие смещается в сторону увеличения вклада его *транс*-конформа-

ции, что приводит к значительному увеличению экситонного расщепления и росту силы осциллятора более длинноволнового перехода по сравнению с силой осциллятора коротковолнового перехода полосы *Sore*.

В случае димера  $(ZnOEChl)_2$ , в котором две молекулы Zn-октаэтилхлорина связаны таким же гибким спейсером  $-CH_2-CH_2-$ , наличие гидрированного пиррольного кольца и объемных этильных ( $-C_2H_5$ ) заместителей вблизи связующего фенильного спейсера в обоих макроциклах (рис. 1ж) создает стерические затруднения и способствует смещению динамического конформационного равновесия в сторону *транс*-конформации при 295 К даже без наличия экстралиганда [45, 46]. При этом установлено, что спектр поглощения данного димера лишь незначительно изменяется при экстралигандировании (рис. 3г). Отметим, что в спектрах поглощения димера  $(ZnOEChl)_2$  наряду с расщеплением полосы *Sore* ( $\Delta\nu = 900\text{ см}^{-1}$ ) обнаруживается наличие двух компонент в области перехода  $Q(0, 0)$  в поглощении и флуоресценции (расщепление  $\Delta\nu = 280\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 3г, область 600–650 нм). Такое расщепление полос поглощения  $Q(0, 0)$  отсутствует для моно-мезо-замещенного  $ZnOEChl-CH_3$ , а также для большинства химических димеров порфиринов с различными спейсерами [35–41]. Наличие расщепленных компонент в области перехода  $Q(0, 0)$  для  $(ZnOEChl)_2$  связано с экситонным взаимодействием длинноволновых электронных переходов компонент димера. В данном случае проявление экситонных эффектов расщепления становится возможным из-за роста на  $\sim 1.5$  порядка коэффициентов поглощения полосы  $Q(0, 0)$  хлориновых субъединиц ( $\epsilon_{622} = 10^5\text{ см}^{-1}\text{ М}^{-1}$  в бензоле при 297 К), входящих в состав этого димера, по сравнению с димером  $(ZnOEP)_2$  [21, 46].

Наконец, отметим, что у Zn-циклодимера  $(Zn-3',5'-CD)$ , связанного жестким связующим мостиком по циклопентановым кольцам, из-за стерических взаимодействий исключена принципиальная возможность для конформационных перестроек в интервале температур 77–300 К. Этот димер характеризуется лишь одной устойчивой конформацией, имеющей практически ортогонально расположенные макроциклы с межцентровым расстоянием  $R = 10.6\text{ Å}$  в жидких растворах при 295 К [47]. В этом случае ортогональность макроциклов и отсутствие резонансных условий между ними (из-за неравнозначности циклопентановых колец (рис. 1к)) приводят к сильному ослаблению экситонных эффектов, а спектры поглощения Zn-циклодимера представляют собой сумму спектров мономерных форм его компонент, имеющих в своем составе неэквивалентные циклопентановые кольца. В этом случае слабое взаимное влияние  $\pi$ -электронных систем Zn-



циклодимера приводит лишь к небольшому батохромному сдвигу электронных спектров его компонент ( $\sim \Delta\nu = 30\text{--}60\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с соответствующими мономерами [48, 49]. Влияние пиридина на спектр поглощения ( $\text{Zn-}3^1,5^1\text{-CD}$ ) индивидуально для каждой его половины и не отличается по своему характеру от его мономерных компонент. Поэтому спектральное поведение этого димера при комплексообразовании с пиридином не представлено на рис. 3.

**Фотофизические свойства исследуемых соединений.** В табл. 1 представлены спектрально-люминесцентные и фотофизические параметры исследуемых мезо-замещенных мономерных и димерных молекул Zn-тетрапиррольных соединений, а также их пиридинатных комплексов при 77 К. Данные этой таблицы показывают, что для всех исследованных пиридинатных комплексов мезо-замещенных мономерных молекул Zn-порфиринов и Zn-хлоринов в смеси растворителей МЦГ–пиридин (100 : 1) при 77 К наблюдается батохромное смещение длинноволновой полосы поглощения и флуоресценции. Обращает на себя внимание аномально большой батохромный сдвиг поглощения и флуоресценции в случае пиридинатных комплексов мономерной молекулы ZnНТТРР (18 и 29 нм соответственно). Однако следует отметить, что образование пиридинатных комплексов слабо влияет на квантовый выход флуоресценции  $\phi_F$  этих молекул при 77 К.

Сравнительный анализ экспериментальных данных, приведенных на рис. 3 (295 К) и в табл. 1, свидетельствует о том, что при понижении температуры до 77 К спектры поглощения и флуоресценции большинства некомплексованных Zn-содержащих димеров также испытывают батохромный сдвиг. Наличие экстралиганда в димерах только усиливает данный эффект. Действительно, как следует из данных табл. 1, для пиридинатных комплексов этих димеров при 77 К характерно дальнейшее батохромное смещение полос поглощения  $Q(0, 0)$  и спектров флуоресценции. Однако при экстралигандировании димера ( $\text{ZnOEP}$ )<sub>2</sub> с гибким спейсером  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , а также при переходе к 77 К полоса поглощения  $Q(0, 0)$  и спектр флуоресценции этого димера подвергаются гипохромному сдвигу. Причина этого эффекта заключается в заметном смещении конформационного равновесия в сторону *транс*-конформации димера ( $\text{ZnOEP}$ )<sub>2</sub> как при экстралигандировании, так и при понижении температуры до 77 К [44].

Из табл. 1 следует, что наиболее чувствительными энергетическими характеристиками по отношению к экстралигандированию как мезо-замещенных мономеров, так и димеров при 77 К являются параметры состояния  $T_1$ . Так, значения длительности ( $\tau_{\text{ph}}$ ) и квантовых выходов ( $\phi_{\text{ph}}$ ) флуоресценции Zn-димеров в присутствии пиридина

существенно уменьшаются, при этом с понижением энергии уровня  $T_1$  – в ряду ( $\text{ZnOEP}$ )<sub>2</sub>Ph  $\rightarrow$   $\rightarrow$  Zn-3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-CD  $\rightarrow$  ( $\text{ZnOEP}$ )<sub>2</sub>  $\rightarrow$  ( $\text{ZnНТТРР}$ )<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $\rightarrow$  ( $\text{ZnOEChl}$ )<sub>2</sub> эффективность сокращения  $\tau_{\text{ph}}$  и уменьшения  $\phi_{\text{ph}}$  падает от  $\sim 2.5$  до нуля.

Как видно из табл. 1, сам процесс экстралигандирования исследуемых димеров пиридином не приводит к заметному понижению энергии их уровней  $T_1$  (максимум флуоресценции практически не изменяется). Следовательно, тушащий эффект пиридина в этом случае не связан напрямую с ростом вероятностей безызлучательных процессов вследствие понижения энергии уровня  $T_1$  (фактор Франка–Кондона), а определяется другими причинами. Следует полагать, что высокочастотные обертоны колебаний молекул экстралигандов могут принимать участие в дополнительной дезактивации энергии электронного возбуждения состояний  $T_1$  димеров, как это наблюдалось ранее в случае мономерных молекул ZnOEP [50]. Известно, что присоединение экстралиганда к центральному иону металла уменьшает притяжение  $\pi$ -электронов и способствует их большей делокализации по  $\pi$ -сопряженному макроциклу [51]. Вероятности интеркомбинационной конверсии определяются спин-орбитальной связью, включающей участие синглетных  $\sigma\pi^*$ -состояний, формируемых связью центральный ион металла–азот пиррольного кольца [52]. Поскольку при экстралигандировании димеров взаимодействие  $\text{Zn}^{2+}$ –N ослабляется, это приводит к понижению энергии  $\sigma\pi^*$ -состояний, т.е. к возрастанию спин-орбитальной связи и, как следствие, к возрастанию вероятностей безызлучательных интеркомбинационных переходов  $T_1 \rightsquigarrow S_0$ . Наконец, внеплоскостная дисторсия димеров, связанная с выходом иона  $\text{Zn}^{2+}$  из плоскости макроцикла на 0.2–0.3 Å при экстралигандировании, может также усилить спин-запрещенные безызлучательные переходы вследствие перекрытия *n*-орбиталей атома азота с  $\pi$ -орбиталями тетрапиррольного макроцикла [17]. Очевидно, что все вышеперечисленные причины могут привести к заметному ускорению релаксационных процессов, вызванных усилением безызлучательной дезактивации состояния  $T_1$  Zn-содержащих димеров при экстралигандировании их пиридином. Анализ данных, приведенных в табл. 1, показывает, что экстралигандирование димеров ( $\text{ZnOEP}$ )<sub>2</sub>Ph, Zn-3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-CD, ( $\text{ZnOEP}$ )<sub>2</sub> с относительно высоким энергетическим положением уровня  $T_1$  и большим временем жизни флуоресценции  $\tau_{\text{ph}}$  приводит к заметному сокращению параметров триплетного состояния ( $\phi_F$  и  $\tau_{\text{ph}}$ ) этих соединений. У димеров ( $\text{ZnНТТРР}$ )<sub>2</sub> и ( $\text{ZnOEChl}$ )<sub>2</sub> с низким энергетическим положением уровня  $T_1$  и относительно коротким временем

жизни  $\tau_{\text{Pn}}$  собственная константа скорости безызлучательного интеркомбинационного перехода  $k(T_1 \rightsquigarrow S_0) = 1/\tau_{\text{Pn}}$  изначально (вследствие большого значения фактора Франка–Кондона) достаточно велика. В этом случае дополнительный канал усиления дезактивации уровня  $T_1$  этих соединений, связанный с экстралигандированием молекулы пиридина, становится малоэффективным.

Таким образом, можно утверждать, что влияние экстралигандирования на спектрально-кинетиические и энергетические характеристики Zn-содержащих димеров в целом подобно влиянию этого процесса на спектрально-люминесцентные и фотофизические параметры исходных мезо-замещенных мономерных молекул тетрапиррольных соединений, за исключением тех случаев, когда присоединение молекул экстралигандов к макроциклу приводит к существенным конформационным перестройкам димеров Zn-комплексов тетрапиррольных соединений.

#### Тушение возбужденных электронных состояний молекулярным кислородом

Мезо-замещенные мономерные молекулы и химические Zn-димеры. Оптические свойства самособирающихся мультимолекулярных комплексов тетрапиррольных соединений (рис. 2д–2и), основанных на эффектах координационного взаимодействия химических Zn-димеров с ди-(триада) или тетра-пиридилзамещенными (пентада) молекулами экстралигандов, подробно описаны нами в работах [21, 25, 53, 54]. Анализ спектральных свойств этих комплексов показал, что флуоресценция химических Zn-димеров в составе триад и пентад сильно потухла, в то время как в этих комплексах регистрируется сенсibilizированное свечение экстралигандов (хотя в последних свечение порфириновых экстралигандов испытывает сильное падение интенсивности и сокращение длительности). На основании экспериментальных данных и теоретических расчетов было обосновано, что после фотовозбуждения в ходе последующих релаксационных процессов (перенос энергии Zn-димер  $\rightarrow$  экстралиганд, фотоиндуцированный перенос электрона или “дырки”, рекомбинация электроно-дырочной пары) нижними возбужденными электронными состояниями мультимольных комплексов являются уровень  $S_1$  или уровень  $T_1$  молекулы экстралиганда. Не останавливаясь на конкретном анализе механизмов и путей первичных фотоиндуцированных процессов, протекающих в этих комплексах и приводящих на финальной стадии к локализации энергии электронного возбуждения на экстралиганде (см., например, [53–56]), отметим лишь те фундаментальные вопросы, решение которых составило основу этой части исследований. 1. Какие субъединицы мультимолекулярных комплек-

сов ответственны за процессы взаимодействия с молекулярным кислородом в жидких растворах? 2. Будут ли наблюдаться специфические отличия в процессах взаимодействия молекулярного кислорода с мономерными и димерными тетрапиррольными соединениями, с одной стороны, и с мультимольными комплексами, с другой? 3. Как влияет пространственное строение триадных и пентадных комплексов на контактные взаимодействия с молекулой кислорода (эффекты экранирования) и эффективность обменных процессов, приводящих к “кислородному тушению” возбужденных электронных состояний этих комплексов и фотосенсибилизированной генерации “синглетного кислорода”?

Вначале представляется уместным провести сравнительный анализ влияния экстралигандирования на константу скорости тушения состояния  $T_1$  исходных Zn-содержащих мезо-замещенных мономерных молекул и димеров молекулярным кислородом. Известно, что молекулы Zn-порфиринов и Zn-хлоринов [14], а также их химические димеры [12] характеризуются относительно коротким временем жизни флуоресценции ( $\tau_S^0 = 1.2\text{--}1.9$  нс), которая практически не тушится кислородом в жидких растворах при нормальном атмосферном давлении при 295 К.

Полученные данные по длительности флуоресценции  $\tau_S$  для мезо-замещенных мономерных молекул, а также димеров Zn-порфиринов, Zn-хлоринов и их пиридинатных комплексов исследуемых соединений приведены в табл. 2. В этой же таблице приведены данные по длительности триплетных состояний  $\tau_T$  и значения бимолекулярных констант скоростей тушения  $k_T$ , указывающие на специфичность кислородного тушения состояний  $T_1$  исследуемых соединений в условиях экстралигандирования. Из табл. 2 видно, что константа скорости  $k_T$  для нелигандированных мезо-замещенных мономерных молекул увеличивается в ряду  $\text{ZnHTPP} \rightarrow \text{ZnOEP-Ph} \rightarrow \text{ZnOEP-CH}_3 \rightarrow \text{ZnOEChl-CH}_3$ , а для димеров в ряду  $(\text{ZnHTPP})_2 \rightarrow (\text{ZnOEP-Ph})_2 \rightarrow (\text{ZnOEP})_2 \rightarrow (\text{ZnOEChl})_2 \rightarrow (\text{Zn-3}^1,3^1\text{-CD})$ . Известно, что тушение состояний  $T_1$  тетрапиррольных соединений ( $P$ ) молекулярным кислородом происходит в столкновительном донорно-акцепторном комплексе  $[P^+ \dots O_2]$  и коррелирует с одноэлектронным потенциалом окисления  $E_{1/2}^{\text{ox}}$  порфиринов и хлоринов [10, 12]. В этом случае последовательный рост константы  $k_T$  в представленных рядах качественно отражает тенденцию понижения потенциалов окисления  $E_{1/2}^{\text{ox}}$  для этих соединений, обусловленную присутствием в макроциклах электронодонорных молекулярных фрагментов (алкильные мезо-заместители, гидрирование пирро-

Таблица 2. Времена жизни возбужденных состояний  $S_1$  и  $T_1$  и константы скорости тушения молекулярным кислородом состояния  $T_1$  ( $k_T$ ) мезо-замещенных мономерных молекул, а также химических димеров Zn-порфиринов, Zn-хлоринов и их пиридинатных комплексов при 295 К

Соединение	$\tau_{S_1}$ , нс	$\tau_{T_1}$ , нс	$k_T \times 10^9$ , $M^{-1} c^{-1}$	$k_T(\text{лиг})/k_T$
мезо-замещенные мономеры				
ZnНТРР <sup>a</sup>	1.9	570	1.0	1.0
	1.4	550	1.0	
ZnOEP-Ph	1.4	340	1.6	0.95
	1.4	370	1.5	
ZnOEP-CH <sub>3</sub>	1.7	330	1.7	1.05
	1.6	300	1.8	
ZnOEChl-CH <sub>3</sub>	1.2	290	1.9	1.05
	1.2	270	2.0	
Химические димеры				
(ZnOEP) <sub>2</sub> Ph	1.2	490	1.1	1.0
	1.2	490	1.1	
(ZnНТРР) <sub>2</sub>	1.5	570	1.0	1.1
	1.4	500	1.1	
Zn-3 <sup>1</sup> ,5 <sup>1</sup> -CD	2.5	320	1.7	1.1
	2.5	300	1.9	
(ZnOEChl) <sub>2</sub>	1.2	350	1.6	1.2
	1.2	290	1.9	
(ZnOEP) <sub>2</sub>	1.3	440	1.2	1.6
	1.2	290	1.9	

<sup>a</sup> Верхняя строка относится к толуолу, а нижняя к смеси растворителей толуол-пиридин (100 : 1).

лов, наличие циклопентаноновых колец) [10, 12, 20].

Из этой таблицы видно, что при добавлении к толуольному раствору ~1% пиридина наблюдаются изменения константы скорости тушения триплетного состояния  $k_T$  как для исходных Zn-комплексов мезо-замещенных мономеров, так и для химических димеров. В то время как для исходных мономерных молекул изменения  $k_T$  при экстралигандировании составляют  $\pm 5\%$  и находятся в пределах ошибки измерений, для химических димеров наблюдается систематический рост (10–60%) константы скорости тушения  $k_T$ .

Данные, представленные в табл. 2, свидетельствуют о том, что экстралигандирование оказывает минимальное влияние на константу скорости  $k_T$  в тех случаях, когда в качестве связующего фрагмента в химических димерах (ZnOEP)<sub>2</sub>Ph и (ZnНТРР)<sub>2</sub> находится электроноакцепторный фенильный (Ph) спейсер. Можно полагать, что небольшое уменьшение потенциалов окисления  $E_{1/2}^{\text{ox}}$  при экстралигандировании Zn-порфиринов пиридином (0.02–0.11 В [40]) недостаточно для заметного экспериментально регистрируемого

роста константы скорости тушения  $k_T$  в случае фенилсодержащих химических димеров. Можно полагать, что наличие электроноакцепторных фенильных колец (от одного в (ZnOEP)<sub>2</sub>Ph до четырех в (ZnНТРР)<sub>2</sub>), увеличивающих потенциал окисления Zn-порфирина, “сглаживает” электронодонорное влияние пиридина, которое заметно проявляется в росте  $k_T$  в случае димеров (ZnOEP)<sub>2</sub> и (ZnOEChl)<sub>2</sub>. Из этой таблицы видно, что максимальное влияние экстралигандирования на константу скорости кислородного тушения  $k_T$  (рост ~60%) наблюдается у этан-бис-порфирина (ZnOEP)<sub>2</sub>, имеющего гибкий электронодонорный связующий мостик –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–. В этом случае максимальное влияние пиридина на константу скорости  $k_T$  может быть связано как с дальнейшим уменьшением потенциала окисления для этого димера при экстралигандировании, так и с изменением его равновесной конформации. В этом случае, как уже отмечалось ранее, после экстралигандирования пиридина наиболее вероятной становится транс-конформация димера с развернутыми макроциклами ( $R_{\text{да}} = 10.6 \text{ \AA}$ ), при которой в результате миграции энергии между одноименными компонентами димера суще-

**Таблица 3.** Времена жизни и бимолекулярные константы скорости тушения молекулярным кислородом возбужденных синглетных ( $k_S$ ) и триплетных ( $k_T$ ) состояний индивидуальных молекул пиридилзамещенных свободных оснований порфиринов (экстралиганды) и в составе триадных и пентадного комплексов в метилциклогексане при 295 К, а также квантовые выходы генерации синглетного кислорода ( $\gamma_\Delta$ )

Соединение	$\tau_S$ , нс	$\tau_S^0$ , нс	$k_S \times 10^9$ , $M^{-1} c^{-1}$	$\tau_T$ , нс	$k_T \times 10^9$ , $M^{-1} c^{-1}$	$\gamma_\Delta$
Пиридил-замещенные свободные основания порфиринов (экстралиганды)						
$H_2P(m\text{-Pyr})_2(Ph)_2$	8.7	11.3	10.1	270	1.4	0.65
$H_2P(m^{\wedge}Pyr)_2(iso\text{-PrPh})_2$	8.7	11.4	10.5	260	1.5	0.68
$H_2P(p^{\wedge}Pyr)_2(Ph)_2$	8.7	11.2	10.0	290	1.3	0.66
$H_2P(m\text{-Pyr})_4$	8.3	10.5	9.7	290	1.3	0.60
Триадные комплексы						
$(ZnHTPP)_2 \otimes H_2P(m\text{-Pyr})_2(Ph)_2$	8.3	10.0	7.9	400	0.9	0.65
$(ZnHTPP)_2 \otimes H_2P(m^{\wedge}Pyr)_2(iso\text{-PrPh})_2$	8.4	10.2	8.1	380	1.0	0.65
$(ZnOEP)_2Ph \otimes H_2P(m^{\wedge}Pyr)_2(iso\text{-PrPh})_2$	7.7	9.3	8.5	370	1.0	0.68
$(ZnHTPP)_2 \otimes H_2P(p^{\wedge}Pyr)_2(Ph)_2$	8.2	10.5	10.0	330	1.2	0.68
Пентада						
$2(ZnOEP)_2Ph \otimes H_2P(m\text{-Pyr})_4$	—	—	—	680	0.5	0.64

$\tau_S$  и  $\tau_T$  — времена жизни возбужденных состояний  $S_1$  и  $T_1$  в присутствии молекулярного кислорода,  $\tau_S^0$  — время жизни флуоресценции в дегазированном растворе.

ственно возрастает его сечение взаимодействия с молекулярным кислородом. Не исключено также, что исходная частично развернутая равновесная конформация димера  $(ZnOEChl)_2$ , обусловленная стерическими взаимодействиями объемных заместителей гидрированных пиррольных колец, принадлежащих соседним половинкам, также может частично измениться в сторону *транс*-конформации в результате взаимодействия этого димера с пиридином.

Таким образом, комплексообразование химических димеров Zn-порфиринов и Zn-хлоринов с пиридином не оказывает существенного влияния на длительность возбужденного состояния  $S_1$ , но сказывается на сокращении квантового выхода и длительности фосфоресценции, величина которого зависит от энергетического положения уровня  $T_1$ . В случае тушения возбужденного триплетного состояния молекулярным кислородом эффекты экстралигандирования зависят от природы связующего фрагмента и конформационной динамики химических димеров.

**Триадные и пентадные комплексы.** В табл. 3 представлены экспериментальные результаты, полученные при исследовании процессов взаимодействия триадных и пентадного комплексов мультипорфириновых соединений с молекулярным кислородом в МЦГ при 295 К. Как уже отмечалось выше, было показано [53–56], что при возбуждении в области поглощения димерной компоненты в триадных и пентадных мультипорфириновых комплексах в жидких растворах при 295 К

реализуются два конкурирующих процесса — эффективный перенос энергии электронного возбуждения Zn-димер  $\rightarrow$  экстралиганд и фотоиндуцированный перенос электрона с димера на пиридилзамещенную молекулу свободного основания. Поэтому для проведения сравнительного анализа процессов кислородного тушения в табл. 3 приведена информация для большинства мономерных пиридилзамещенных молекул экстралигандов, участвующих в формировании мультипорфириновых комплексов в жидких растворах. Из анализа этих данных следует, что тушение возбужденных синглетных и триплетных состояний исследуемых комплексов имеет свои особенности. Так, для большинства триадных комплексов характерно заметное по сравнению с мономерными экстралигандами уменьшение констант скоростей кислородного тушения  $k_S$  (~25%) и  $k_T$  (до 50%), которое зависит от строения триады. Так, минимальное значение констант тушения  $k_S$  и  $k_T$  наблюдается для триады  $(ZnHTPP)_2 \otimes H_2P(m\text{-Pyr})_2Ph_2$ , а максимальное — в случае триады  $(ZnHTPP)_2 \otimes H_2P(p^{\wedge}Pyr)_2(Ph)_2$ , параметры тушения возбужденных состояний которой практически совпадают с аналогичными характеристиками индивидуального экстралиганда, входящего в состав этой триады. Принимая во внимание тот экспериментальный факт, что значения  $k_S$  и  $k_T$  зависят от строения триадного комплекса, можно полагать, что одной из возможных причин этого являются эффекты экранирования, при которых  $\pi$ -сопряженная система молекулы экстралиганда

в составе триады имеет некоторые стерические затруднения для контакта с молекулярным кислородом. Действительно, химический димер  $(ZnHTPP)_2$  или  $(ZnOEP)_2-Ph$ , входящий в состав исследуемых триад, ограничивает свободный доступ кислорода к возбужденной молекуле экстралиганда и существенно уменьшает их сечение взаимодействия. Данные табл. 3 показывают, что в случае “открытой” триады  $(ZnHTPP)_2 \otimes H_2P(p^{\wedge}Pyr)_2(Ph)_2$  (рис. 2з), характеризующейся минимальным экранирующим эффектом и хорошим доступом кислорода к экстралиганду, константы скорости тушения  $k_S$  и  $k_T$  практически идентичны константам скорости тушения возбужденных электронных состояний  $S_1$  и  $T_1$  индивидуального экстралиганда  $H_2P(p^{\wedge}Pyr)_2(Ph)_2$ . Для “закрытой” триады  $(ZnHTPP)_2Ph \otimes H_2P(m-Pyr)_4$  (рис. 2д), в которой контакт кислорода и возбужденной молекулы экстралиганда наиболее затруднен, характерно заметное уменьшение констант скоростей тушения  $k_S$  и  $k_T$ . В случае “заслоненных” триад  $(ZnHTPP)_2 \otimes H_2P(m^{\wedge}Pyr)_2(iso-PrPh)_2$  или  $(ZnOEP)_2Ph \otimes H_2P(m^{\wedge}Pyr)_2(iso-PrPh)_2$  (рис. 2е и 2ж) константы скоростей тушения  $k_S$  и  $k_T$  имеют промежуточные значения.

В соответствии с этой интерпретацией можно утверждать, что большое время жизни ( $\tau_T = 680$  нс) и соответственно минимальное значение константы скорости “кислородного” тушения состояния  $T_1$  пентады  $2(ZnOEP)_2Ph \otimes H_2P(m-Pyr)_4$  по сравнению с исследуемыми триадными комплексами (табл. 3) обусловлены максимальным экранирующим эффектом, затрудняющим доступ кислорода к экстралиганду именно для пентады (рис. 2и). Следует отметить, что в случае пентадного комплекса измерения константы скорости тушения  $k_S$  не проводились, поскольку в результате миграции энергии и последующего энергетически благоприятного фотоиндуцированного переноса “дырки” с возбужденной молекулы экстралиганда на  $Zn$ -димер и образованием состояния с переносом заряда по схеме  $[2(ZnOEP)_2Ph]^+ \otimes H_2P(m-Pyr)_4] \rightarrow [2(ZnOEP)_2Ph] \otimes H_2P(m-Pyr)_4^+$  флуоресценция этого комплекса при 295 К сильно потушена [25, 54].

Наконец, как видно из данных, приведенных в табл. 3, исследуемые мультипорфириновые комплексы обладают достаточно высокими значениями квантовых выходов генерации синглетного кислорода  $\gamma_{\Delta}$ . При этом экранирование экстралигандов молекулами димеров, уменьшающее константы скорости кислородного тушения  $k_S$  и  $k_T$ , практически не влияет на значения квантовых выходов  $\gamma_{\Delta}$ . Действительно, стерически затрудненный доступ кислорода к экстралиганду для

мультипорфириновых ансамблей в экспериментальном смысле равносильно росту вязкости исследуемого растворителя, что и отражается в численных значениях бимолекулярных констант тушения  $k_S$  и  $k_T$ . В то же время относительно большое время жизни состояния  $T_1$  экстралиганда в жидких растворах при 295 К обеспечивает возможность диффузионного контакта практически всех триплетно-возбужденных молекул экстралиганда и кислорода. Кроме того, высокие экспериментальные значения квантовых выходов генерации синглетного кислорода  $\gamma_{\Delta}$  служат доказательством того, что низшим возбужденным электронным состоянием мультипорфириновых комплексов (в том числе и в пентаде) в жидких растворах при 295 К является триплетное состояние. Следует отметить, что аналогичные эффекты, связанные с уменьшением константы скорости кислородного тушения  $k_T$  при неизменном квантовом выходе генерации синглетного кислорода  $\gamma_{\Delta}$  наблюдались ранее при исследовании характера и мест локализации (типы сайтов) водорастворимого катионного 5,10,15,20-тетракис(4-метилпиридил)порфирина ( $H_2TMPyP^{4+}$ ) в комплексах с ДНК [57], а также хлорина  $e_6$  с полимерным носителем поливинилпирролидоном (PVP) [58] и были объяснены затрудненным доступом кислорода к встроеной молекуле тетрапиррольного макроцикла.

Таким образом, на основании исследования спектрально-кинетических параметров мультипорфириновых комплексов установлено, что экстралигандирование пиридином димеров  $Zn$ -тетрапирролов не приводит к заметному понижению энергии триплетного уровня  $E(T_1)$ . Показано, что усиление безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  димеров  $Zn$ -порфиринов в этом случае обусловлено не только ростом фактора Франка–Кондона. Обсуждены механизмы тушащего действия экстралиганда, связанные с акцептирующей ролью высокочастотных обертонов колебаний молекул экстралигандов, усилением спин-орбитального взаимодействия из-за понижения энергии  $\sigma^*$ -состояний и внеплоскостной дисторсией димеров, вызванной выходом иона  $Zn^{2+}$  из плоскости тетрапиррольного макроцикла. Тушение триплетных состояний экстралигандированных димеров  $Zn$ -порфиринов молекулярным кислородом в жидких растворах при 295 К зависит от характера донорно-акцепторных взаимодействий с пиридином и жесткости связующего молекулярного фрагмента. Длительности возбужденных электронных состояний  $S_1$  и  $T_1$  мультипорфириновых комплексов, а также тушение этих состояний молекулярным кислородом зависят от их строения и состава, а также от стерических препятствий, создаваемых  $Zn$ -содержащими димера-

ми (эффекты экранирования) для контактных взаимодействий  $\pi$ -сопряженной системы свободного основания (экстралиганда) с молекулярным кислородом. При этом эффекты экранирования экстралигандов молекулами Zn-содержащих димеров, уменьшающие константы скорости кислородного тушения  $k_S$  и  $k_T$ , практически не влияют на значения квантовых выходов генерации синглетного кислорода  $\gamma_\Delta$ .

Эти факты следует иметь в виду при формировании и отборе многокомпонентных систем, обеспечивающих эффективный перенос энергии и/или электрона, а также при анализе темновых и фотоиндуцированных процессов, протекающих с участием мультиторфириновых комплексов и молекулярного кислорода в природных условиях (фотодинамическая терапия и генерация синглетного кислорода в опухолях и тканях).

Авторы благодарят С.М. Бачило и Д.А. Старухина за помощь в измерении квантового выхода генерации синглетного кислорода, а также выражают искреннюю благодарность ГКПНИ "КМС-17", "Нанотех 6.18" и БРФФИ (проект №Ф10СО-005) за частичную финансовую поддержку.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ogoshi H., Mizutani T., Kuroda Y. // The Porphyrin Handbook / Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. N.Y.: Academic Press, 2000. V. 6. P. 1–340.
- Tour J.M. // Molecular Electronics: Commercial Insights, Chemistry, Devices, Architecture and Programming. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2003. P. 1–352.
- Visser J., Katsonis N., Vicario J., Ferinda B.L. // Langmuir. 2009. V. 25. № 10. P. 5980–5985.
- Senge M.O., Fazekas M., Notaras E.G.A., Blau W.J., Zawadzka M., Locos O.B., Ni Mhuircheartaigh E.M. // Advanced Materials. 2007. V. 19. № 19. P. 2737–2774.
- Allegrucci A., Lewcenko N.A., Mozer A.J., Dennany L., Wagner P., Officer D.L., Sunahara K., Mori S., Spiccia L. // Energy Environ. Sci. 2009. V. 2. P. 1069–1073.
- Moore T.A., Moore A.L., Gust D. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. B. 2002. V. 357. № 1426. P. 1481–1498.
- Gust D., Moore T.A. // The Porphyrin Handbook / Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. N.Y.: Academic Press, 2000. V. 8. P. 153–190.
- Imahori H., Mori Y., Matano Y. // J. Photochem. Photobiol. C. 2003. V. 4. № 1. P. 51–83.
- Кузьмицкий В.А., Соловьев К.Н., Цвирко М.П. // Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применения / Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Наука, 1987. Гл. 1. С. 7–126.
- Ганжа В.А., Джагаров Б.М., Сагун Е.И. // Фотобиология и мембранная биофизика / Под ред. Вологовского И.Д. Минск: Технопринт, 1999. Ч. III. Гл. 14. С. 244–267.
- Zenkevich E.I., Shulga A.M., Chernook A.V., von Borzyskowski K., Rempel U. // ЖПС. 1995. Т. 62. № 2. С. 93–110.
- Sagun E.I., Ganja V.A., Dzagarov B.M., Shulga A.M. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 4. С. 477–484.
- Nappa M., Valentine J.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 106. № 10. P. 5075–5080.
- Кнюкшто В.Н., Шульга А.М., Сагун Е.И., Зенькевич Э.И. // ЖПС. 1998. Т. 65. № 6. С. 900–907.
- Sanders J.K.M., Vampos N., M. Watson Z.C., Kim H.-J. et al. // The Porphyrin Handbook / Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. N.Y.: Academic Press, 2000. V. 3. P. 348–350.
- Satake A., Kobuke Y. // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 13–41.
- Knyukshto V.N., Shulga A.M., Zenkevich E.I., Sagun E.I., Bachelo S.M. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 297. № 1–2. P. 97–108.
- Кнюкшто В.Н., Сагун Е.И., Шульга А.М., Бачило С.М., Зенькевич Э.И. // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 5. С. 30–39.
- Zenkevich E.I., Knyukshto V.N., Sagun E.I., Shulga A.M., Bachelo S.M. // J. Fluorescence. 2000. V. 10. № 1. P. 55–68.
- Майрановский В.Г. // Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применения / Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Наука, 1987. Гл. 2. С. 127–181.
- Chernook A.V., Shulga A.M., Zenkevich E.I., Rempel U., von Borzyskowski C. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 5. P. 1918–1926.
- Smith K.M., Busset G.M.F., Bushell M.J. // Bioorg. Chem. 1980. V. 9. P. 1–6.
- Шульга А.М., Пономарев Г.В. // Химия гетероцикл. соед. 1988. № 3. С. 339–341.
- Пономарев Г.В., Шульга А.М. // ДАН СССР. 1983. Т. 281. № 2. С. 365–367.
- Chernook A.V., Rempel U., von Borzyskowski C., Zenkevich E.I., Shulga A.M. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 254. P. 229–241.
- Зенькевич Э.И., Сагун Е.И., Кнюкшто В.Н., Шульга А.М., Миронов А.Ф., Ефремова О.А., Боннет П., Кассем М. // ЖПС. 1996. Т. 63. № 4. С. 599–612.
- Bachelo S.M. // J. Photochem. Photobiol. A. 1995. V. 91. P. 111–115.
- Murrov S.L., Carmichael I., Hug G.L. // Handbook of Photochemistry. N.Y.–Basel–Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1993. P. 269–278.
- Ганжа В.А., Гуринович Г.П., Джагаров Б.М., Егорова Г.Д., Сагун Е.И., Шульга А.М. // ЖПС. 1989. Т. 50. № 4. С. 618–623.
- Kim H.-J., Vampos N., Sanders J.K.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 35. P. 8120–8121.
- Slone R.V., Hupp J.T. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 24. P. 5422–5423.
- Rempel U., Meyer S., von Maltzan B., von Borzyskowski C. // J. Luminesc. 1998. V. 78. P. 97–110.
- Spellane P.J., Gouterman M., Antipas A., Kim S., Liu Y.C. // Inorg. Chem. 1980. V. 19. № 2. P. 386–391.

34. *Senge M.O.* // J. Photochem. Photobiol. B. 1992. V. 16. P. 3–36.
35. *Rempel U., von Maltzan B., von Borczyskowski C.* // J. Luminesc. 1992. V. 53. P. 175–178.
36. *Osuka A., Maruyama K., Mataga N. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 181. P. 413–418.
37. *Salabert I., Tran-Thi T.H., Ali H., Van-Lier J., Houde D., Keszei E.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 223. № 44. P. 313–317.
38. *Гуринович Г.П., Зенькевич Э.И., Сагун Е.И., Шульга А.М.* // Опт. и спектр. 1984. Т. 56. В. 6. С. 1037–1043.
39. *Гуринович Г.П., Зенькевич Э.И., Шульга А.М., Сагун Е.И., Суйсалы А.* // ЖПС. 1984. Т. 41. № 3. С. 446–455.
40. *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.
41. *Кузьмицкий В.А., Гаяль В.И.* // ЖПС. 1995. Т. 62. № 2. С. 164–170.
42. *Кнюкшто В.Н., Сагун Е.И., Шульга А.М., Бачило С.М., Зенькевич Э.И.* // Опт. и спектр. 2000. Т. 88. №2. С. 241–254.
43. *Авилов И.В., Зенькевич Э.И., Филатов И.В., Шульга А.М.* // ЖПС. 2003. Т. 70. № 2. С. 230–236.
44. *Зенькевич Э.И., Шульга А.М., Черноок А.В., Сагун Е.И., Гуринович Г.П.* // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 6. С. 842–853.
45. *Авилов И.В., Филатов И.В., Зенькевич Э.И., Шульга А.М.* // ЖПС. 2001. Т. 68. № 1. С. 16–23.
46. *Зенькевич Э.И., Старухин А.С., Шульга А.М.* // ЖПС. 1999. Т. 66. № 4. С. 500–504.
47. *Зенькевич Э.И., Шульга А.М., Сагун Е.И., Черноок А.В., Гуринович Г.П.* // ЖПС. 1985. Т. 43. № 3. С. 455–461.
48. *Зенькевич Э.И., Шульга А.М., Черноок А.В., Гуринович Г.П.* // ЖПС. 1986. Т. 45. № 6. С. 984–991.
49. *Зенькевич Э.И., Черноок А.В., Шульга А.М., Сагун Е.И., Гуринович Г.П.* // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 7. С. 891–901.
50. *Градюшко А.Т., Дворников С.С., Кнюкшто В.Н., Соловьев К.Н.* // Опт. и спектр. 1978. Т. 45. В. 6. С. 1097–1101.
51. *Clark R.H., Hotchandani S., Jaganathan S.P., Leblanc R.M.* // Photochem. Photobiol. 1982. V. 36. P. 575–579.
52. *McGlynn S.P., Azumi T., Kinoshita M.* // Molecular Spectroscopy of the Triplet State / Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1969. Ch. 8. P. 305–348.
53. *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.
54. *Сагун Е.И., Зенькевич Э.И., Кнюкшто В.Н., Шульга А.М., Ивашин Н.В.* // Опт. и спектр. 2010. Т. 108. № 4. С. 590–607.
55. *Bachilo S., Willert A., Rempel U., Shulga A., Zenkevich E., von Borczyskowski C.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1999. V. 126. P. 99–112.
56. *Zenkevich E.I., Willert A., Bachilo S.M., Rempel U., Kilin D.S., Shulga A.M., von Borczyskowski C.* // Mater. Sci. Eng. C. 2001. V. 18. № 1–2. P. 99–111.
57. *Kruk N.N., Dzhagarov B.M., Galievsky V.A., Chirvony V.S., Turpin P.-Y.* // J. Photochem. Photobiol. B. 1998. V. 42. № 3. P.181–190.
58. *Isakau H.A., Parkhats M.V., Knyukshto V.N., Dzhagarov B.M., Petrov E.P., Petrov P.T.* // J. Photochem. Photobiol. B. 2008. V. 92. P. 165–174.