

УДК — 541.14 + 541.144.7

## ФОТОНИКА ПОРФИРИНОВЫХ МОЛЕКУЛ

*И. И. Дилунг, Е. И. Капинус*

В обзоре рассмотрены свойства и поведение порфириновых молекул в возбужденном состоянии. Приведены современные данные по электронной структуре металлопорфиринов и их спектрально-люминесцентным свойствам. Подробно рассмотрены вопросы фотоники металлопорфиринов, имеющие большое значение для понимания первоначальных стадий фотосинтеза и управления этим процессом.

Библиография — 124 ссылки.

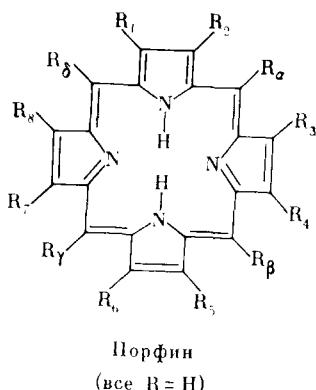
## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	83
II. Электронная структура молекул металлопорфиринов	84
III. Спектрально-люминесцентные свойства металлопорфиринов	89
IV. Фотохимия металлопорфиринов	93

## I. ВВЕДЕНИЕ

Порфирины относятся к одному из наиболее изученных классов органических соединений, что связано с их огромной ролью в биологических процессах. В последние годы появилось несколько фундаментальных монографий и обзоров, посвященных строению и координационной химии металлопорфиринов<sup>1-5</sup>, а также их реакционной способности<sup>6</sup>. В современной химической литературе отсутствуют обзоры, рассматривающие свойства и поведение порфириновых молекул в возбужденном состоянии. Исключение составляет монография<sup>2</sup>, частично посвященная люминесценции порфиринов. Однако за время, прошедшее после ее опубликования, накопилась новая обширная информация по фотофизическими свойствам металлопорфиринов. Между тем фотоника порфиринов имеет первостепенное значение для понимания сущности процессов, лежащих в основе зарождения электронно-транспортной цепи в фотосинтезе и для управления этими процессами, а также для моделирования природных систем, пригодных для трансформации световой энергии в химическую форму. Цель настоящей статьи состоит в восполнении имеющегося в литературе пробела и в обобщении экспериментального материала по фотонике порфиринов полученного, главным образом, в последнее десятилетие.

Порфирины являются производными порфина — циклической системы, образованной четырьмя пиррольными кольцами, связанными между собой метиновыми мостиками:



этиопорфирин I:  $R_1=R_3=R_5=R_7=CH_3$ ,  $R_2=R_4=R_6=R_8=C_2H_5$ ,  $R_\alpha=R_\beta=R_\gamma=R_\delta=H$ ; мезопорфирин IX:  $R_1=R_3=R_5=R_8=CH_3$ ,  $R_2=R_4=C_2H_5$ ,  $R_6=R_7=CH_2CH_2COOH$ ,  $R_\alpha=R_\beta=R_\gamma=R_\delta=H$ ; гематопорфирин IX:  $R_1=R_3=R_5=R_8=CH_3$ ,  $R_2=R_4=CH_2CH_2OH$ ,  $R_6=R_7=CH_2CH_2COOH$ ,  $R_\alpha=R_\beta=R_\gamma=R_\delta=H$ ; октаэтилпорфин:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=C_2H_5$ ,  $R_\alpha=R_\beta=R_\gamma=R_\delta=H$ ; тетрафенилпорфин:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=H$ ,  $R_\alpha=R_\beta=R_\gamma=R_\delta=C_6H_5$ . В результате гидрирования двойной связи пиррольного кольца получаются хлорины, важнейшим представителем которых является хлорофилл, а при гидрировании двух двойных связей — бактериохлорины, природные представители которых осуществляют трансформацию световой энергии при бактериальном фотосинтезе. При замене метиновых мостиков третичными атомами азота получаются азапорфирины. Структуры, состоящие из четырех изоиндольных звеньев, соединенных метиновыми мостиками, носят название бензопорфиринов. При замене в тетрабензопорфине метиновых мостиков атомами азота получается тетрабензотетраазапорфин, или фталоцианин.

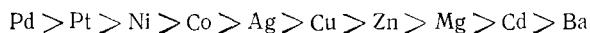
Порфирины являются амфотерными соединениями, способными присоединять два протона за счет неподеленных пар электронов незамещенных атомов азота или проявлять кислотные свойства, отдавая в щелочной среде два центральных протона. Замещение протонов двухзарядным катионом приводит к образованию внутрикомплексных солей — металлопорфиринов. В этих соединениях атом металла связан с четырьмя атомами азота эквивалентными химическими связями. В результате комплексообразования молекула приобретает ось симметрии четвертого порядка.

## II. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ МЕТАЛЛОПОРФИНОВ

Все порфирины имеют сходные электронные спектры, для которых характерно наличие в видимой области четырех полос поглощения, а на границе между ультрафиолетовой и видимой областью — интенсивной полосы, так называемой полосы Соре. Положение и относительная интенсивность полос поглощения зависят от природы заместителей. В настоящее время проведены фундаментальные исследования по интерпретации полос поглощения порфиринов<sup>2</sup>. Принято считать, что как у самих порфиринов, так и у их металлокомплексов длинноволновые полосы обусловлены переходами в разветвленной π-электронной системе связей тетрапиррольного макроцикла. Об этом говорят результаты квантовохимических расчетов и данные экспериментальных исследований. Поляризационные измерения<sup>7-9</sup> показали, что электрический дипольный

момент электронного перехода лежит в плоскости порфириновой молекулы. Слабое влияние природы растворителя на положение полос поглощения также свидетельствует о  $\pi \rightarrow \pi^*$ -природе низших возбужденных состояний. Чисто феноменологический подход подтверждает этот вывод. Действительно,  $n \rightarrow \pi^*$ -переходы в азотсодержащих гетероциклах находятся в области  $\approx 310 \text{ нм}$ <sup>10</sup>. Если учесть наличие внутримолекулярной водородной связи в порфириновых молекулах, то это поглощение должно лежать при еще более высоких частотах. Образование металлопорфиринов сопровождается существенными изменениями спектра. В преобладающем большинстве случаев четырехполосный спектр в видимой области превращается в двухполосный без заметного изменения положения полосы Соре — последняя лишь значительно суживается.

Положение полос поглощения металлопорфиринов мало зависит от природы центрального атома металла: длина волны наиболее длинноволнового максимума меняется в пределах 30 нм. Между положением этой полосы и устойчивостью комплекса обнаружена корреляция. Так, в ряду



снижается прочность комплекса и увеличивается  $\lambda_{\max}$ <sup>11–13</sup>. Отмечено, что в пределах одной подгруппы периодической системы элементов устойчивость комплексов падает при увеличении порядкового номера центрального атома металла<sup>11</sup>. Гипсохромный сдвиг полос поглощения обнаруживаемый по мере увеличения устойчивости металлопорфиринов, свидетельствует о преимущественной роли  $\sigma$ -связей по сравнению с  $\pi$ -дативными связями при комплексообразовании, т. е. о слабом взаимодействии центрального атома металла с  $\pi$ -электронной системой лиганда<sup>12</sup>.

В приведенном выше ряду электроотрицательность ионов увеличивается с повышением устойчивости комплексов<sup>14</sup>. Установлена линейная зависимость между электроотрицательностью центрального иона и первым окислительным потенциалом для ряда металлопроизводных порфиринов и хлоринов<sup>15, 16</sup>. Такая корреляция связана в первую очередь с понижением энергии высшего заполненного уровня при увеличении акцепторных свойств центрального иона; при этом должна уменьшаться и энергия низшего незаполненного уровня. Последнее приводит к тому, что большим окислительным потенциалам комплексов соответствуют меньшие восстановительные, и наоборот. Этот вывод полностью согласуется с экспериментом<sup>6</sup>.

Близость электронных спектров большинства металлопорфиринов, их слабая зависимость от природы центрального атома металла являются, по-видимому, дополнительным подтверждением того, что поглощение у всех металлопорфиринов обусловлено одним и тем же хромофором. Следует отметить, что описанное выше «обеднение» спектра порфиринов при образовании металлопроизводных связывается с повышением симметрии молекулы от  $D_{2h}$  до  $D_{4h}$ <sup>17</sup>.

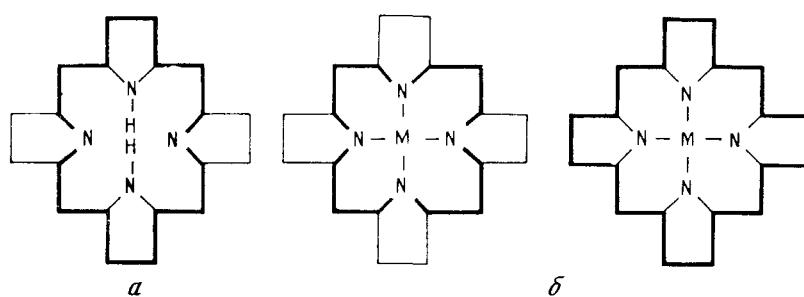
Основанием для интерпретации спектров металлопорфиринов явилась четырехорбитальная модель Гоутермана<sup>18, 19 \*</sup>. В этой модели оптические свойства металлопорфиринов объясняются электронными переходами с двух высших заполненных орбиталей на две низшие свободные орбитали с учетом конфигурационного взаимодействия. Низшие свободные орбитали  $e_{gx}$  и  $e_{gy}$  у металлопорфиринов вырождены, высшие заполненные  $a_{1u}$  и  $a_{2u}$  — почти вырождены. Конфигурации  $(a_{1u}e_g)$  и  $(a_{2u}e_g)$  взаимодействуют попарно, давая состояния, в которых почти равные дипольные моменты переходов ослабляют или усиливают друг друга. Это

\* Последняя построена на основании более ранних работ<sup>20, 21</sup>.

приводит к возникновению слабого  $Q$ -перехода и очень интенсивного  $B$ -перехода, соответствующих полосе поглощения в видимой области и полосе Соре. Самая длинноволновая полоса поглощения и полоса Соре в металлопорфиринах связаны с чисто электронными переходами; вторая полоса в видимой области имеет электронно-колебательное происхождение<sup>17</sup>. Четырехорбитальная модель хорошо подтверждается результатами многочисленных спектроскопических исследований<sup>2</sup>. В случае свободных порфиринов четыре основных перехода в видимом участке спектра интерпретируются как дочерние переходы  $Q_x$  и  $Q_y$  и два колебательных перехода. Переходы  $B_x$  и  $B_y$  лежат в области полосы Соре. Важно, что интенсивности полос  $Q_x$  и  $Q_y$  весьма чувствительны к заместителям, а интенсивности электронно-колебательных полос почти не зависят от природы и положения боковых заместителей. Это обстоятельство служит теоретической основой для классификации порфиринов по спектральным типам.

Интерпретация электронных спектров порфиринов и их металло-производных в рамках четырехорбитальной модели хорошо согласуется с результатами исследования магнитного циркулярного дихроизма (МЦД) и дисперсии магнитного оптического вращения (ДМОВ). Достаточно подробно изучена магнитно-оптическая активность тетрапиррольных пигментов<sup>22–26</sup>. Стефенс с сотр.<sup>24</sup> проанализировали данные по ДМОВ из работ<sup>22, 23</sup> и подтвердили, что видимые полосы в Zn-гематопорфирине и Mg-фталоцианине отвечают колебательным компонентам  $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u$ -перехода, а полоса Соре — второму  $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u$ -переходу. По знако МЦД было найдено, что в свободных порфиринах наиболее длинноволновые полосы принадлежат двум электронным переходам, моменты которых взаимно перпендикулярны и лежат в плоскости молекулы. Сравнение полученных в работе<sup>24</sup> магнитных моментов с вычисленными Симпсоном<sup>27</sup> и Гоутерманом<sup>19</sup> показывает, что четырехорбитальная модель приводит к данным, хорошо согласующимся с экспериментом. Интерпретация спектров поглощения хлоринов, предложенная Гоутерманом<sup>19</sup>, также подтверждается данными МЦД<sup>24</sup>.

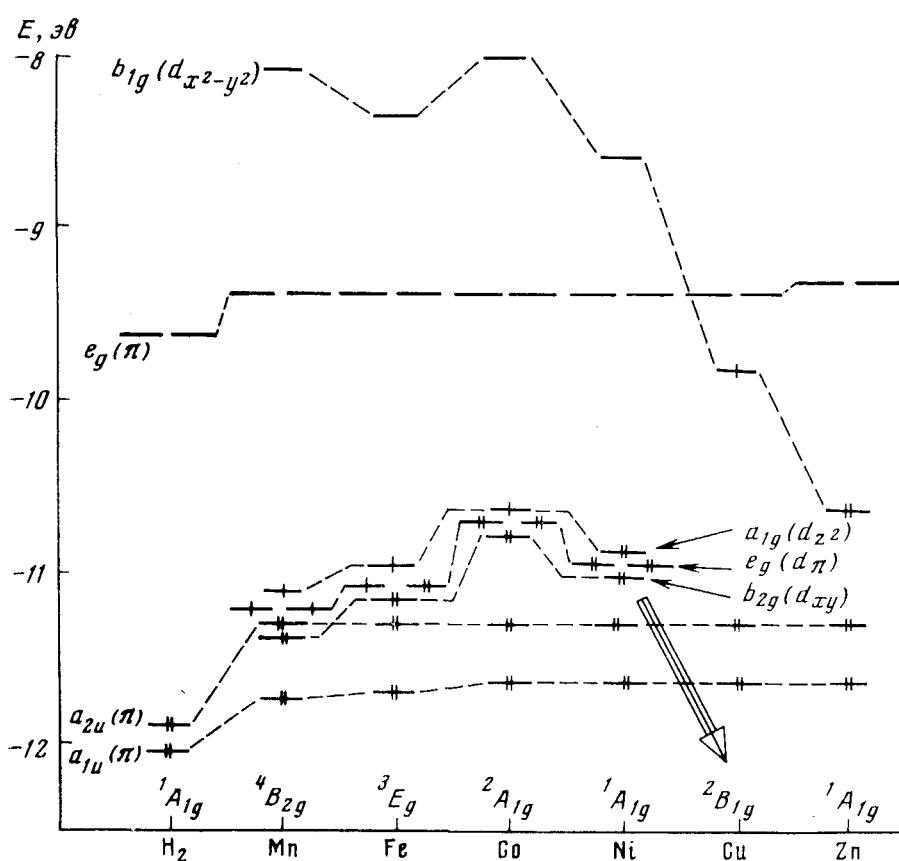
Опыт показывает, что набор конфигураций четырехорбитальной модели во многих случаях вполне достаточен для расчетов спектров металлопорфиринов. Так, например,  $Q$ -состояние хлорофилла на 97% состоит из конфигураций четырехорбитальной модели<sup>28</sup>. Однако влияние новых конфигураций, вводимых в расчет, меняется от порфирина к порфирину<sup>28</sup>; поэтому в работах последних лет учитывается большое количество однократно возбужденных конфигураций. В качестве примера можно привести расчет порфирина и его Zn-комплекса, выполненный методом Паризера-Парра-Поппла с учетом всех однократно возбужденных конфигураций<sup>29, 30</sup>. Электронная структура металлоизвестного характеризуется наличием трех низко лежащих электронных переходов<sup>29</sup>. Первый из них соответствует наиболее длинноволновой полосе, второй и третий — полосе Соре и ее плечу соответственно. Отличия от результатов, полученных по четырехорбитальной схеме, обнаруживаются для порфиринов. Согласно расчету<sup>29</sup>, полосе Соре соответствуют три электронных перехода. Полосы I, III интерпретированы, как чисто электронные. При этом авторы допускали, что третий переход в видимой области может относиться или к полосе IV или к полосе Соре. Рассчитанные заряды на атомах и порядки связей показывают наличие у Zn-порфина двух равноценных цепей сопряжения — внутренней и внешней (рис. 1б). Из двух цепей сопряжения свободного порфина (рис. 1а) наибольший вклад в заряды и порядки связей вносит цепь, проходящая через незамещенные атомы азота. Описанные цепи сопряжения долгое время

Рис. 1. Цепи сопряжения порфина (a) и металлопорфина (b)<sup>29</sup>

служили моделями для ранних квантовохимических расчетов порфиринов<sup>31, 32</sup>.

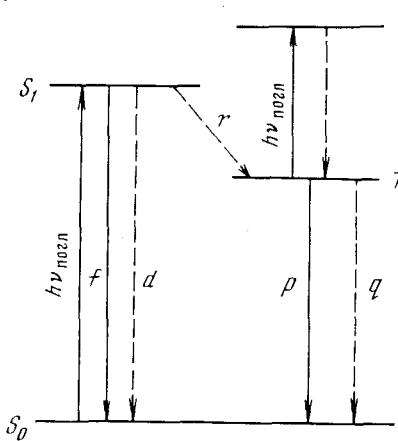
В последнее время обнаружено, что спектры поглощения металлопорфиринов, содержащих некоторые ионы с сильными акцепторными свойствами, имеют аномальный вид. К таковым относятся производные диметилового эфира мезопорфирина-IX с  $\text{Fe}^{(III)}\text{Cl}$ ,  $\text{Bi}^{(III)}\text{OH}$ ,  $\text{Mn}^{(III)}\text{Cl}$ ,  $\text{As}^{(III)}\text{Cl}$  и  $\text{Hg}^{(II)}$ , этинопорфирина с  $\text{Sb}^{(III)}\text{Cl}$ <sup>33</sup>, октаэтилпорфина с  $\text{Mn}^{(III)}\text{OPh}$ <sup>34</sup> ( $\text{OPh}$  — феноксильный остаток).

Для понимания природы возбуждения и выяснения механизма дезактивации энергии возбуждения необходимо знание электронной структуры

Рис. 2. Энергетические уровни металлопорфиринов<sup>35</sup>

молекулы. Для большинства металлопорфиринов пока удалось получить данные об электронных уровнях центрального атома металла не на основании спектроскопических исследований, а исходя из квантовомеханических расчетов. В настоящее время расчеты энергетических уровней порфиринов и их металлопроизводных возможны лишь полуэмпирическими методами. Большинство расчетов выполнено расширенным методом Хюкеля (PMX). В этом плане интересна серия теоретических работ Гоутермана и сотр., посвященных изучению металлопорфиринов, содержащих элементы II—VIII групп (в основном третьего периода) периодической системы элементов<sup>35–41</sup>.

На рис. 2 показана диаграмма энергетических уровней металлопорфиринов, приведенная в работе<sup>33</sup>. В случае Zn-комплекса *d*-орбитали расположены на схеме довольно низко, и почти полностью смешиваются



$\pi$  орбиталью тетрапиррольного кольца. Высшей заполненной орбиталью является  $b_{1g}$ , которая по характеру представляет собой  $\sigma$ -орбиталь. Подобную электронную структуру имеет и Cu-порфирин. У молекулы этого комплекса орбиталь  $t_b_{1g}$  также лежит ниже свободной  $e_g(\pi)$ -орбитали порфира, но имеет более выраженный  $d_{x^2-y^2}$ -характер, нежели в случае Zn-производного. Другие более низкие по энергии *d*-орбитали похожи на соответствующие орбитали Zn-комплекса. В случае Ni- и Co-порфиринов орбитали  $b_{1g}$  незаполнены. Они лежат выше свободной  $e_g(\pi)$ -орбитали порфина и являются почти чистыми  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталями металлов. Остальные *d*-орбитали заполнены и расположены между высшим заполненным  $a_{2u}(\pi)$ - и незаполненным  $e_g(\pi)$ -уровнями тетрапиррольного кольца; величина расщепления *d*-уровней составляет  $\sim 0,05$  эВ. Отличительной особенностью Fe- и Mn-комплексов порфиринов является наличие низко расположенных незаполненных  $d_{z^2}$  и  $d(\pi)$ -орбиталей. Вакантный *d*-уровень между заполненными и незаполненными уровнями тетрапиррольного хромофора создает предпосылки для соответствующих внутримолекулярных электронных переходов. Действительно, в ряде последних работ описанный выше аномальный спектр поглощения некоторых Fe<sup>(III)</sup>- и Mn<sup>(III)</sup>-комплексов порфиринов связывают с  $\pi \rightarrow d(\pi)$ -переходами<sup>42–44</sup>. Отметим, что идея об интерпретации полос поглощения железопорфиринов как полос переноса заряда, была высказана еще в 1957 г. Даином и Ашкинази<sup>45</sup> на основании закономерностей фотохимического поведения этих соединений.

Квантовомеханические расчеты металлопорфиринов могут быть проверены путем сопоставления с результатами опытов по восстановлению и окислению металлопорфиринов. При этом необходимо учесть, что при восстановлении молекулы пигмента электрон локализуется либо у центрального иона, либо занимает свободную  $e_g(\pi)$ -орбиталь сопряженной системы связей. При окислении же электрон также может отщепляться либо от центрального иона, либо от органической части молекулы. Место присоединения или отрыва электрона, по-видимому, должно определяться относительным расположением энергетических уровней лиганда и металла (в рамках простой модели MO).

Данные по окислительно-восстановительным превращениям большого числа металлопорфиринов суммированы ниже:

1. Ионы металлов, устойчивые при электрохимическом окислении или восстановлении металлопорфиринов:
  - а) одновалентные: щелочные металлы;
  - б) двухвалентные: щелочноземельные, Pd, Cu, Zn, Cd;
  - в) трехвалентные: Sb, Sc, Al, Ga, In, Tl;
  - г) четырехвалентные: Si, Ge, Sn, TiO, VO.
2. Окислительно-восстановительные превращения, затрагивающие атом металла:
  - а)  $M(I) \rightleftharpoons M(II):Co$ ;
  - б)  $M(II) \rightleftharpoons M(III):Mn, Fe, Co, Cr, Ag, Ni$ ;
  - в)  $M(II) \rightleftharpoons M(IV):Pb$ ;
  - г)  $M(III) \rightleftharpoons M(IV):Cr, Fe$ ;
  - д)  $M(IV) \rightleftharpoons M(V):MoO$ .

Видно, что в целом экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными (рис. 2). Исключение составляют VO-, Cu- и Zn-комpleксы порфиринов. Действительно, при их электрохимическом окислении электрон отрывается от тетрапиррольного лиганда, несмотря на то, что высшей заполненной орбиталью в молекулах этих веществ является  $d_{x^2-y^2}$ -орбита. В этом случае, по-видимому, объяснения на основании расчета РМХ только молекул исходных веществ явно недостаточно. Данные по электрохимическому восстановлению подтверждаются результатами изучения восстановления металлопорфиринов такими донорами электронов, как щелочные металлы, анион-радикалы антрацена, нафталина, пиридина, бензофенона и др.<sup>46, 47</sup>.

Интересно, что в случае порфиринов, содержащих ионы переходных металлов, в результате окислительно-восстановительных реакций могут получаться соединения с атомом металла в необычной степени окисления. Так, при электрохимическом восстановлении Со-сульфофталоцианина предполагается образование в первичных стадиях центрального атома металла в нулевом и одновалентном состояниях<sup>48</sup>. Очевидно, во всех случаях количество электронов, могущих присоединяться к центральному атому металла, определяется количеством свободных уровней, находящихся ниже  $e_g(\pi)$ -электронного уровня. Образующиеся соединения представляют интерес с точки зрения изоэлектронных комплексов. Впервые такое соединение было получено авторами<sup>49</sup> при восстановлении Си-фталоцианина металлическим натрием в жидком аммиаке. Они идентифицировали соединение состава  $K_2Cu\Phi_4$ , в котором ион меди имеет электронную конфигурацию  $3d^{10}4p^1$ .

Металлопорфирины, производные переходных элементов, могут присоединять на дважды вырожденную орбиталь  $e_g(\pi)$  до четырех электронов; свойства полученных анионов хорошо изучены. Поскольку эти данные важны для понимания процессов фотохимического восстановления металлопорфиринов, они будут более подробно рассмотрены ниже.

### III. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Основные электронные переходы, связанные с актом поглощения света молекулой порфирина, показаны на упрощенной диаграмме (рис. 3). Вероятности этих процессов определяются природой заместителей в ядре и центрального атома металла. Здесь будет рассмотрено только влияние атома металла на фотофизические процессы в металлопорфиринах.

В таблице приведены основные спектрально-люминесцентные параметры некоторых металлопорфиринов. Видно, что по люминесцентным свойствам металлопорфирины могут быть разделены на три группы:

**Спектрально-люминесцентные характеристики металлопорфиринов**  
 (φ—квантовые выходы, τ—времена жизни фосфоресценции и флюoresценции,  
 γ—квантовые выходы интерконверсии)

Металл	Порфирин	Φфл	τ <sub>фл</sub> , мсек	Φфосф	τ <sub>фосф</sub> , мсек	γ	Ссылка
Mg(II)	этио- мезо-	0,25 0,2	12,0 —	—	—	0,75 0,62	50 51
Zn(II)	этио- ТФП*	0,043 0,04	2,8	—	—	0,98 0,92	50 52
Si(IV)	ОЭП**	0,20	—	0,018	95	—	53
Ge(IV)	ОЭП	0,078	—	0,042	42	—	53
Sn(IV)	ОЭП	0,0078	—	0,068	30	—	53
Pd(II)	этио-	0,0001	—	0,5	1,93	—	53, 54
Pt(II)	этио-	нет	нет	0,9	0,124	—	54
Cu(II)	этио-	нет	нет	0,6	0,08	—	54
Mn(III)	мезо-	нет	нет	нет	нет	нет	53, 54
Fe(III)	мезо-	нет	нет	нет	нет	нет	56, 57
Ni(II)	мезо-	нет	нет	нет	нет	нет	
Co(II)	мезо-	нет	нет	нет	нет	нет	
Ag(II)	мезо-	нет	нет	нет	нет	нет	

\* Тетрафенилпорфин.

\*\* Октаэтилпорфин.

а) комплексы порфиринов с непереходными металлами, б) комплексы порфиринов с большинством переходных металлов, в) комплексы порфиринов с металлами платиновой группы, а также с Cu(II) и VO(II).

а) *Металлопорфирины, содержащие непереходные металлы, флуоресцируют и фосфоресцируют.* На примере различных порфиринов показано, что сумма квантовых выходов флуоресценций и интеркомбинационной конверсии у этих соединений составляет  $\sim 1$ <sup>52, 58, 59</sup>. Отсюда следует, что основными путями дезактивации возбужденных порфириновых молекул являются флуоресценция и переход в триплетное состояние, а вероятность безызлучательного перехода синглетного возбужденного состояния в основное, по-видимому, мала. На люминесцентные свойства порфиринов, содержащих трех- и четырехвалентные атомы металлов, природа аксиальных лигандов практически не оказывает влияния<sup>53, 60</sup>. Данные таблицы показывают, что с ростом порядкового номера центрального атома металла интенсивность флуоресценции падает, а фосфоресценции — возрастает. Этот факт объясняется влиянием внутреннего тяжелого атома, увеличивающего вероятность интеркомбинационных переходов<sup>60</sup>. Действительно, при замене центрального атома металла на более тяжелый элемент возрастают все три константы скорости интеркомбинационных переходов — *r*, *p* и *q*. Интересно, что влияние центрального атома металла больше всего сказывается на величине *r* и меньше всего — на *q*. Вероятность интеркомбинационной деградации *q* в молекулах свободных порфиринов больше, чем у их Mg- и Zn-производных. Последнее связано с участием колебаний NH связей в безызлучательной дезактивации нижнего триплетного состояния порфиринов<sup>61, 62</sup>.

б) *Металлопорфирины, содержащие переходные элементы Mn(II), Mn(III), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II) и др., не флуоресцируют и не фосфоресцируют.* Существования триплетно-возбужденных состояний этих пигментов не удалось также обнаружить и с помощью обычной импульсной методики<sup>63</sup>, и с помощью лазерного фотолиза, примененного в последнее время<sup>64, 65</sup>. Таким образом, для этих соединений

возбужденные состояния с длительностью жизни более  $10^{-9}$  сек не обнаружены.

в) *Металлопорфирины, содержащие платиновые металлы, Cu(II) и VO(II),* не флуоресцируют, но интенсивно фосфоресцируют. Квантовые выходы фосфоресценции и интеркомбинационной конверсии многих комплексов этой группы составляют 1. Примечательно, что время жизни триплетно-возбужденного состояния рассматриваемых соединений значительно меньше, чем производных с непереходными металлами. Так, измерения времени жизни триплетов, проведенные с помощью лазерной методики, для Cu-производных дали  $\tau \approx 9 \cdot 10^{-4}$  сек при 77°К и  $1,5 \cdot 10^{-7}$  сек при комнатной температуре<sup>65</sup>. Присутствие перечисленных ионов также значительно сокращает время жизни синглетного возбужденного состояния. В работе<sup>60</sup> оценено время жизни этого состояния для медного и ванадиевого комплексов порфиринов, исходя из ширины квазилиний спектров Шпольского. Оно оказалось равным  $3 \cdot 10^{-14}$  сек, а скорость интеркомбинационного перехода  $\sim 10^{-13}$  сек<sup>-1</sup>.

Вопрос о механизме дезактивации возбужденных состояний молекул металлопорфиринов, содержащих атомы переходных элементов, сложен. Проще всего предположить, что влияние центрального атома металла оказывается в увеличении скоростей интеркомбинационных переходов  $S^* \rightarrow T$  и  $T \rightarrow S_0$ . Однако это предположение не объясняет, под влиянием каких возмущений происходит столь сильное увеличение вероятностей этих процессов. Можно предположить, что магнитные эффекты ионов не существенны; так, диамагнитные Ni-комpleksы порфиринов не флуоресцируют и не фосфоресцируют, а Cu-производные, содержащие парамагнитный ион меди, характеризуются интенсивной фосфоресценцией. Увеличение спин-орбитального взаимодействия при переходе от легких элементов к более тяжелым, как показывает анализ данных таблицы, также играет второстепенную роль в дезактивации возбужденных состояний комплексов порфиринов с переходными элементами. Так, Zn- и Cd-производные флуоресцируют, в то время как металлопорфирины, содержащие более легкие элементы — Fe, Mn, Ni, Co — вообще не люминесцируют. По-видимому, влияние ионов переходных элементов специфично.

Как показано в предыдущем разделе, комплексообразование порфиринов с ионами металлов приводит к дополнению существующей системы синглетных и триплетных уровней системой *d*-уровней центрального атома металла. В зависимости от природы атома металла возможны два варианта относительного расположения этих двух систем уровней (рис. 4). В первом случае (рис. 4a) вакантные *d*-орбитали расположены выше свободного  $e_g(\pi)$ -уровня лиганда. При этом отсутствуют условия для переноса возбужденного электрона на *d*-уровни металла, а порфирины характеризуются излучательными переходами из синглетного и триплетного состояний. Во втором варианте (рис. 4б) электрон с возбужденных *S*- и *T*-уровней может переходить на соответствующие незаполненные уровни металла. Такие переходы должны быть более вероятными, чем  $S(T) \rightarrow S_0$ -переходы, вследствие меньшей разницы энергий *d*- и  $\pi^*$ -состояний.

Представления о специфическом влиянии центрального иона на фотонику металлопорфиринов в общем виде сформулированы и развиты<sup>45, 67</sup> на основании исследования закономерностей процессов фотохимического окисления и восстановления производных хлорофилла, содержащих металлы переменной валентности. При этом фотохимическая активность комплексов, содержащих ионы переменной валентности, объясняется внутримолекулярным переносом электрона от лиганда к центральному иону. Имеется также прямое экспериментальное подтверждение предло-

женного механизма дезактивации возбужденных состояний металлопорфиринов, содержащих ионы переходных элементов. Так, в<sup>64, 65</sup> изучено действие мощного лазерного импульса на Fe-, Mn- и Ni-комплексы порфиринов. Авторам не удалось зарегистрировать поглощение с метастабильного уровня этих соединений, но обнаружено просветление полос поглощения, однозначно связанное с «обеднением» исходного состояния. Объяснение этому факту можно дать, если воспользоваться обсуждаемым механизмом дезактивации возбужденных состояний. В свете пред-

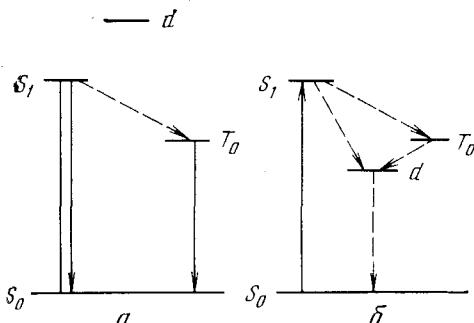


Рис. 4. Электронные переходы в металлопорфиринах. *a* — переход на атомные уровни невозможен, *b* — флуоресценция и фосфоресценция отсутствуют, вследствие безызлучательных переходов возбужденных электронов на низколежащие *d*-уровни

ставлений о взаимодействии *d*-орбиталей металлов с возбужденными орбиталиами  $\pi$ -электронной системы находит объяснение некоторое «аномальное» поведение ряда металлопорфиринов с переходными металлами (Cu, Pd, Pt, VO).

Ni-Комплексы порфиринов не флуоресцируют, хотя у них нет свободной орбитали ниже  $e_g(\pi)$ -уровня. Для объяснения этого используется<sup>68</sup> тот факт, что расстояние между  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ -уровнями небольшое (см. рис. 2) и поэтому есть возможность для перехода одного спаренного электрона на  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь. Тем самым создаются предпосылки для миграции возбужденного  $\pi$ -электрона на неполнотью заполненную орбиталь металла.

Иное положение с люминесценцией порфиринов, содержащих платиновые элементы, ионы меди и ванадила. У этих соединений имеются вакантные *d*-уровни, расположенные ниже возбужденной  $\pi\pi^*$ -орбитали лиганда. Между тем эти комплексы характеризуются интенсивной фосфоресценцией. Спектр фосфоресценции Cu- и VO-производных порфиринов состоит из двух полос<sup>69</sup>. Согласно работам<sup>69, 70</sup>, коротковолновая полоса связана с электронным переходом из «триплетно-дублетного», а менее интенсивная — из квартетного состояний, возникающих в результате расщепления триплетного уровня лиганда при взаимодействии с *d*-орбиталами центрального атома металла. Предпосылкой для такого взаимодействия служит малая разность энергии  $\Delta E$  между *d*- и  $\pi\pi^*$ -уровнями. У комплексов со значительно большими значениями  $\Delta E$  процессом, ответственным за тушение люминесценции, вероятно, является внутримолекулярный перенос электрона. Температурная зависимость интенсивности люминесценции свидетельствует о том, что существование двух полос фосфоресценции Cu-порфиринов связаны с наличием двух электронных переходов<sup>69</sup>. При понижении температуры растворов от 77 до 10° К обнаруживается увеличение (на один порядок) длительности свечения и сильное уменьшение интенсивности коротковолновой полосы испускания. Такое влияние температуры, по-видимому, объясняется тем, что заселение триплетно-дублетного уровня частично происходит за счет тепловой активации электронов, находящихся на дублетном уровне.

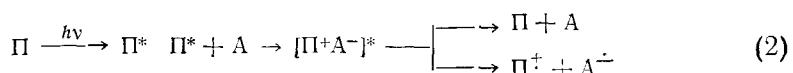
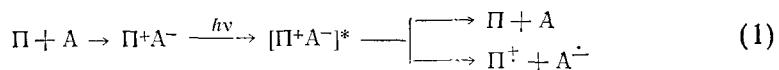
Дезактивация возбужденных состояний металлопорфиринов путем внутримолекулярного переноса энергии на центральный атом металла обнаружена на примере иттербиевого комплекса тетрабензопорфирина<sup>71</sup>, при фотовозбуждении которого зарегистрировано слабое свечение, связанное с переходами в атоме металла. Интересно, что в данном случае деградация энергии электронного возбуждения осуществляется уже после акта переноса энергии иону Yb<sup>3+</sup>.

#### IV. ФОТОХИМИЯ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Согласно современным представлениям, хлорофилл при зарождении электронно-транспортной цепи в процессе фотосинтеза претерпевает обратимые окислительно-восстановительные превращения. Поэтому реакции фотопереноса электрона представляют наибольший интерес для исследования. Естественно, что более всего изучены фотохимические свойства природных порфиринов — хлорофилла и бактериохлорофилла. В 1948 г. Красновским было открыто явление обратимого фотохимического восстановления хлорофилла<sup>72</sup>, положившее начало развернутому и систематическому исследованию фотоники тетрапиррольных пигментов.

Из приведенного в предыдущем разделе анализа следует, что электронная структура центрального атома металла определяет фотофизические свойства порфириновых соединений. Вследствие этого атом металла должен оказывать влияние и на реакционную способность возбужденной молекулы.

Процессу фотопереноса электрона с участием порфиринов, по-видимому, присущи те же закономерности, которые имеют место в фотохимических реакциях других классов органических соединений. В настоящее время общепринята точка зрения, согласно которой любая окислительно-восстановительная реакция в растворах включает три стадии: образование комплексов, перенос электрона внутри реакционного комплекса и распад последнего. Промежуточные комплексы могут образоваться за счет молекул, находящихся либо в основном состоянии, либо в возбужденном:



где  $\Pi$  — порфирины,  $A$  — акцептор электрона.

Протекание реакции по первому или второму пути определяется окислительно-восстановительными свойствами реагирующих молекул и особенностями их возбужденных состояний. Для того, чтобы реакция протекала по механизму (2), должно выполняться условие

$$\frac{1}{\tau_0} \leq k_{\text{диф}} [A],$$

где  $\tau_0$  — время жизни возбужденного состояния,  $k_{\text{диф}}$  — константа скорости диффузии молекул (в невязких жидкостях при комнатной температуре  $k_{\text{диф}} \approx 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ),  $[A]$  — концентрация реагента. Сформулированному выше условию не удовлетворяют металлопорфирины, содержащие переходные металлы ( $\tau_0 \ll 10^{-9} \text{ сек}$ ). Фотоперенос электрона в

этих случаях, по-видимому, осуществляется лишь при воздействии света на комплексы, образовавшиеся в темновых условиях. Так, фотовосстановление Fe(II)-феофорбита происходит лишь в тех случаях, когда введение донора электронов в раствор вызывает изменение спектра поглощения исходного пигмента, свидетельствующее об образовании комплекса<sup>73</sup>.

Введение доноров и акцепторов электронов в раствор флуоресцирующих металлопорфирина сопровождается падением квантового выхода флуоресценции. Вообще тушение флуоресценции — сложное явление и может быть обусловлено различными факторами. В работах Дилунга и Чернюк<sup>75, 76</sup> на основании корреляции степени тушения флуоресценции пигментов хлорофиллового ряда с редокс-потенциалами флуорофора и тушителей (ароматических нитросоединений и производных гидразина) сделан вывод, что в основе тушения флуоресценции лежит процесс переноса электрона. Впоследствии это было подтверждено на примере тушения флуоресценции Mg-фталоцианина и этихлорофилла<sup>77, 78</sup>, тетрафенилпорфирина и его Zn-производного<sup>79</sup>, пирохлорофилла<sup>80</sup> нитросоединениями, а также хлорофилла хинонами<sup>81, 82</sup>. Исследование тушения флуоресценции может дать ответ на вопрос, протекает перенос электрона по механизму (1) или (2). Выше говорилось о том, что выбор между этими механизмами определяется, в первую очередь, донорно-акцепторными свойствами взаимодействующих молекул. Поэтому вероятно следует говорить лишь о преобладании того или иного типа взаимодействия.

Исследование тушения флуоресценции Zn-фталоцианина ароматическими аминами показало, что степень тушения больше, чем можно было бы ожидать, исходя из константы комплексообразования в основном состоянии<sup>83</sup>. Это, по-видимому, говорит об одновременном протекании конкурентных процессов (1) и (2), ответственных за тушение. Аналогично, в<sup>84</sup> сделан вывод о том, что тушение флуоресценции мезопорфирина-IX *m*-динитробензолом обусловлено комплексообразованием как в основном, так и в возбужденном состоянии, однако роль последнего существенно выше. Изучение зависимости времени жизни возбужденных синглетных состояний порфириновых молекул от концентрации *m*-динитрибензола<sup>85</sup> и зависимости величины константы тушения флуоресценции хлорофилла и его аналогов бензохиноном от вязкости растворителя<sup>86</sup> также дало основание для вывода о конкуренции двух типов тушения; показано, что основной вклад вносит динамический механизм (2). Интересно, что даже в случае такого сильного акцептора, как 1,3,5-тринитробензол, эффект тушения не обусловлен целиком образованием комплекса с переносом заряда в основном состоянии<sup>85</sup>.

Порфириновые молекулы при взаимодействии с акцепторами электрона проявляют сильные π-донорные свойства. Об этом в первую очередь свидетельствуют высокие значения констант равновесия комплексов с переносом заряда<sup>88</sup>. Полосы переноса заряда комплексов с такими сильными акцепторами электрона, как 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан, 1,2,4,5-тетрацианобензол, терацианэтилен (ТЦЭ) лежат в ИК-области и обнаруживаются лишь при низких температурах<sup>89</sup>. Интересно, что положение полосы поглощения, принадлежащей переносу заряда, слабо зависит от природы центрального атома металла. Это, по-видимому, является следствием слабого его взаимодействия с π-электронной системой лиганда. С другой стороны, непонятно сильное влияние на комплексообразование боковых заместителей тетрапиррольного лиганда. Как следует из данных<sup>89</sup>, полоса поглощения, возникающая при взаимодействии Zn-этиопорфирина с ТЦЭ, расположена при 1070 нм, а Zn-тетрафенилпорфина с тем же акцептором — при 900 нм.

Имеются сведения о том, что в случае металлопорфиринов, содержащих атомы переходных элементов, перенос электрона может происходить с *d*-уровней металла. Так, в работе<sup>90</sup> изучалось взаимодействие Со-тетрафенилпорфина с тетрацианэтиленом; показано, что система содержит комплексы двух типов:  $[\text{Co}(\text{II})\text{TФП}]^+ \cdot [\text{TЦЭ}]^-$  и  $[\text{Co}^+(\text{III})\text{TФП}] \cdot [\text{TЦЭ}]^-$ . При образовании второго комплекса переносится электрон с *d*-орбитали атома кобальта на ТЦЭ.

Из рассматриваемых схем переноса электрона видно, что первичные продукты возникают в одной «клетке» растворителя. Это создает благоприятные предпосылки для их рекомбинации. Безусловно, с этим связаны обнаруживаемые обычно низкие квантовые выходы фотопроцессов<sup>91</sup>. Однако, если возможны реакции, выводящие из системы один из ион-радикалов, квантовый выход фотоокисления увеличивается. Остроумный прием использован в работе<sup>92</sup>. Для окисления хлорофилла и Zn-этиопорфирина авторы в качестве экскептора электронов использовали тетранитрометан, который при присоединении электрона распадается на  $\text{NO}_2$  и  $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ .

Несомненный интерес представляют свойства возбужденных комплексов, образованных порфириновыми молекулами с акцепторами и донорами электронов. Предположение о существовании эксиплексов хлорофилла впервые было высказано в работе<sup>93</sup> в связи с анализом результатов тушения флуоресценции пигмента ароматическими нитросоединениями. Образование эксиплексов постулировалось в качестве промежуточной стадии фотохимического окисления хлорофилла. Однако это не было подтверждено соответствующими экспериментальными данными.

В присутствии акцепторов электронов, как правило, происходит симбатное с увеличением концентрации акцептора снижение интенсивности спектра флуоресценции тетрапиррольных пигментов без появления новых полос испускания<sup>94</sup>. Взаимодействие же хлорофилла с донорами электронов — аминами и пиридиновыми соединениями — приводит к сдвигу полосы флуоресценции без заметного изменения спектра поглощения<sup>95</sup>. Этот факт авторы связывают с взаимодействием возбужденных молекул хлорофилла с донорами электрона, приводящим к образованию флуоресцирующих эксиплексов.

Заслуживают внимание данные<sup>66</sup> об образовании тройных эксиплексов, включающих, помимо хлорофилла, доноры (амины, пиридиновые основания, сложные эфиры) и акцепторы электронов (нитросоединения). Вывод об образовании тройных эксиплексов сделан на основании изменений в спектрах флуоресценции пигмента в присутствии перечисленных выше соединений. Позднее аналогичные тройные эксиплексы были обнаружены в случае тетрафенилпорфина и его Zn-производного<sup>99</sup>. Существенно, что образование тройных эксиплексов облегчает процессы фотопереноса электрона с порфиринового соединения на акцептор. Позднее подтверждается тем, что образование эксиплексов сопровождается существенным возрастанием констант тушения флуоресценции<sup>96</sup>, а также увеличением величины фотопотенциалов и фотопроводимости<sup>97</sup>. Тройные эксиплексы авторы рассматривают как аналог  $D \rightarrow M \rightarrow A$  комплексов, выполняющих, согласно представлениям Шилова<sup>98</sup>, роль переходного состояния в темновых гетеролитических реакциях.

Спектры ЭПР как катион-, так и анион-радикалов большинства тетрапиррольных пигментов представляют собой узкие линии без признаков сверхтонкой структуры<sup>99–101</sup>. Это указывает на высокую степень делокализации заряда по  $\pi$ -системе тетрапиррольного лиганда. Действительно, при увеличении протяженности  $\pi$ -электронной системы при переходе от порфиринов к фталоцианинам, спектры ЭПР как катион-,

так и анион-радикала еще больше суживаются<sup>100</sup>. Ион-радикальные формы тетрапиррольных пигментов характеризуются высокой реакционной способностью. Катион-радикалы являются сильными окислителями, анион-радикалы проявляют большую склонность к реакциям протонирования. С этим связано их малое время жизни в растворе<sup>102</sup>.

Высокая реакционная способность ион-радикальных форм пиррольных макроциклов обусловливает их участие в процессах сенсибилизации. В работах Красновского<sup>104, 105</sup> и Евстигнеева<sup>103</sup> изучено взаимодействие первичных фотовосстановленных форм хлорофилла и других фотосинтезирующих пигментов с акцепторами электронов (метиловым красным, кислотным оранжевым, сафрином Т, рибофлавином и др.). В результате этих исследований была обоснована схема участия анион-радикалов тетрапиррольных гетероциклов в фотосенсибилизованных окислительно-восстановительных процессах. Прямые доказательства участия первичной окисленной формы хлорофилла в сенсибилизации окислительно-восстановительных реакций содержатся в работе<sup>106</sup>. При изучении сенсибилизирующего действия хлорофилла и феофитина на фотоокисление лейкооснований трифенилметановых красителей (малахитового зеленого и парафуксина) нитросоединениями нашли корреляцию между выходом процесса и потенциалами окисления нитросоединений. На основании этого был сделан вывод о том, что первичная реакция сенсибилизации заключается в фотоокислении пигmenta.

Ранее упоминалось, что в зависимости от относительного расположения вакантных уровней энергии атома металла и лиганда восстанавливается либо тетрапиррольный лиганд, либо центральный атом металла. Это также было показано на примере фотохимического восстановления металлопорфиринов, содержащих ионы подгруппы титана<sup>107</sup>, а также Mn(III), Fe(III), Co(III)<sup>108</sup>. Отщепление электрона от тетрапиррольного лиганда или его присоединение к нему приводит к глубоким спектральным изменениям, связанным с нарушением хромофорной системы молекулы. Изменения валентного состояния центрального атома металла, как правило, сопровождается лишь смещением полос поглощения и перераспределением их интенсивностей.

Облучение Mn(III)-, Fe(III)-, Co(III)-порфиринов в присутствии восстановителей приводит к восстановлению центрального атома металла<sup>108</sup>.

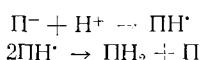
С точки зрения моделей второй фотосинтетической системы большой интерес представляют Fe(III)- и Mn(III)-производные феофитина и феофорбига. Как показано в<sup>109, 110</sup> эти соединения восстанавливаются гидроксильными ионами при облучении видимым светом. Для интерпретации этих результатов выдвинута концепция<sup>45</sup> о так называемой внутримолекулярной сенсибилизации процессов фотохимического окисления и восстановления. Согласно этой гипотезе, при возбуждении π-электронной системы порфиринового скелета происходит перенос электрона на вакантную d-орбиталь металла. Дефицит заряда восполняется электроном присутствующего в системе донора электронов.

Интересно, что металлопорфирины с ионами двухвалентных переходных элементов фотохимически неактивны. Так, облучение комплексов с Cu(II), Mn(II), Co(II) и Fe(II) в присутствии восстановителей не приводит к изменениям спектров поглощения. Между тем, эти комплексы легко гидрируются водородом в момент выделения<sup>111</sup>. По-видимому, их фотохимическая устойчивость связана с малым временем жизни возбужденных состояний.

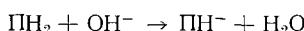
Комплексы порфиринов, содержащие в качестве центрального атома непереходные элементы, легко вступают в реакцию фотохимического восстановления.

Фотохимическое восстановление порфириновых молекул — многостадийная реакция, включающая несколько темновых и фотохимических стадий. Еще в ранних исследованиях было показано, что первичными продуктами реакции являются анион-радикалы<sup>112</sup>. Изучение взаимодействия порфириновых молекул с донорами электронов показало, что порфирины присоединяют электрон, находясь в триплетном состоянии<sup>113</sup>.

Анион-радикалы тетрапиррольных систем, как отмечалось выше, обладают высоким сродством к протону. В работе<sup>114</sup> предложена схема реакций их протонирования. Первым устойчивым продуктом реакции протонирования металлопорфиринов является вещество с интенсивной полосой поглощения в области 435—465 нм. На основании спектров ЯМР ему приписывается структура порфодиметена ( $\text{P}\text{H}_2$ )<sup>115</sup>. Предполагается, что он образуется в результате реакции диспропорционирования моногидропроизводного ( $\text{P}\text{H}^-$ ), который возникает в первой стадии гидрирования:



Далее  $\text{P}\text{H}_2$  может взаимодействовать с основаниями<sup>114, 116</sup>:



Спектр  $\text{P}\text{H}^-$  характеризуется полосами поглощения в области 435—465 и 800 нм<sup>114</sup>. При взаимодействии с кислородом воздуха  $\text{P}\text{H}^-$  и  $\text{P}\text{H}_2$  регенерируют в исходный металлопорфирин.

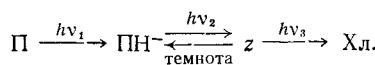
Описанные продукты протонирования анион-радикалов металлопорфиринов ( $\text{P}\text{H}^-$  и  $\text{P}\text{H}_2$ ) получаются в большинстве случаев при фотохимическом восстановлении металлопорфиринов в растворе, наряду с хлоринами и бактериохлоринами.

В литературе нет единого мнения о взаимосвязи между этими продуктами гидрирования порфиринов. Большинство авторов считает, что хлорины получаются из продуктов  $\text{P}\text{H}^-$  и  $\text{P}\text{H}_2$  в результате темновой изомеризации<sup>117—120</sup>. Другие же<sup>121</sup> допускают образование хлоринов независимо от образования  $\text{P}\text{H}^-$  и  $\text{P}\text{H}_2$ . В работе<sup>119</sup> высказано предположение, что изомеризация является реакцией фотохимической.

Недавно был установлен факт изомеризации «обратимого продукта» восстановления  $\text{P}\text{H}_2$  в хлорин<sup>119</sup> под действием кислоты. Причем, чем больше сила кислоты, тем выше была скорость реакции<sup>122</sup>. При изучении взаимных превращений хлорина и  $\text{P}\text{H}^-$  было обнаружено, что выдерживание раствора Zn-хлорина в трет-бутиловом спирте в течение 37 часов при 130° С в присутствии KOH приводит к полному превращению хлорина в обратимый продукт<sup>123</sup>.

В этой связи особый интерес представляют результаты изучения фотовосстановления гидразин-гидратом порфириновых соединений, содержащих атомы элементов подгруппы алюминия<sup>124</sup>: благодаря использованию света различного спектрального участка, удалось показать, что превращение первичных гидрированных форм в продукт хлоринового типа осуществляется в процессе многофотонной реакции. Под действием света, соответствующего длинноволновому максимуму металлопорфирина (600 нм) (ТФП InBr) образуется продукт с полосами поглощения у 450 и 800 нм, т. е., по-видимому,  $\text{P}\text{H}^-$ . Превращение этого продукта в хлорин происходит под одновременным действием света  $\lambda > 700$  нм и 510 нм. Скорость образования хлорина из  $\text{P}\text{H}^-$  в этих условиях пропорциональна интенсивности света в степени 1,5. Таким образом, помимо фотохимических стадий образования первичных гидрированных форм ( $\text{P}\text{H}^-$  и  $\text{P}\text{H}_2$ ), фотохимическими являются и процессы

дальнейшего превращения обратимых продуктов:



Многофотонный характер фотохимического восстановления порфиринов показан также на примере остальных пигментов, содержащих элементы подгруппы алюминия, а также Zr и Hf<sup>107</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Falk, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam, 1964.
2. Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, «Наука и техника», Минск, 1968.
3. A. W. Jonson, *Pure Appl. Chem.*, 1970, 375.
4. E. B. Fleischer, *Acc. Chem. Res.*, 3, 105 (1970).
5. P. Hambright, *Coord. Chem. Rev.*, 6, 247 (1971).
6. J.-H. Fuhrhop, *Angew. Chem.*, 86, 363 (1974).
7. J. C. Goehur, *Nature*, 176, 928 (1955).
8. А. Н. Севченко, Г. П. Гуринович, К. Н. Соловьев, ДАН СССР, 133, 564 (1960).
9. Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, *Опт. и спектроск.*, 10, 750 (1961).
10. Р. Н. Нурмухаметов, Успехи химии, 34, 1629 (1967).
11. W. S. Caughey, A. H. Corwin, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1509 (1955).
12. Б. Д. Березин, Автореф. докт. дисс. ИОНХ АН УССР, Киев, 1968.
13. Б. Д. Березин, Ж. неорг. химии, 6, 2672 (1961).
14. A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17, 215 (1961).
15. J.-H. Fuhrhop, *Z. Naturforsch.*, 25b, 255 (1970).
16. J.-H. Fuhrhop, K. M. Kadish, D. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 5140 (1973).
17. К. Н. Соловьев, *Опт. и спектроск.*, 10, 737 (1961).
18. M. Gouterman, *J. Chem. Phys.*, 30, 1139 (1959).
19. M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.*, 6, 138 (1961).
20. W. J. Moffitt, *J. Chem. Phys.*, 22, 320 (1954).
21. J. R. Platt, in *Radiation Biology*, v. 3, N. Y., 1956, p. 71.
22. V. E. Shashoua, *Arch. Biochem. Biophys.*, 111, 550 (1965).
23. V. E. Shashoua, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4044 (1965).
24. P. J. Stephens, W. Suetaka, P. N. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 44, 4592 (1966).
25. B. Briat, D. A. Schooley, R. Records, E. Bunnenberg, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6170 (1967).
26. M. Malley, G. Feher, D. Mauzerall, *J. Mol. Spectrosc.*, 26, 320 (1968).
27. W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 17, 1218 (1949).
28. C. Weiss, *J. Mol. Spectrosc.*, 44, 37 (1972).
29. J. V. Knop, A. Knop, *Z. Naturforsch.*, 25a, 1720 (1970).
30. J. V. Knop, H. Stichtenoth, Там же, 27a, 639 (1972).
31. M. Gouterman, G. H. Wagniere, L. C. Lyder, *J. Mol. Spectrosc.*, 11, 108 (1963).
32. H. Kuhn, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe*, 17, 404 (1959).
33. A. Treibs, *Liebigs Ann. Chem.*, 726, 115 (1969).
34. J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage, *Chem. Ber.*, 106, 2710 (1973).
35. M. Zerner, M. Gouterman, *Theor. Chim. Acta*, 4, 44 (1966).
36. M. Zerner, M. Gouterman, H. Kobayashi, Там же, 6, 363 (1966).
37. M. Zerner, M. Gouterman, *Inorg. Chem.*, 5, 1699 (1966).
38. M. Zerner, M. Gouterman, Там же, 5, 1707 (1966).
39. M. Zerner, M. Gouterman, *Theor. Chim. Acta*, 8, 26 (1967).
40. A. M. Schaffer, M. Gouterman, Там же, 18, 1 (1970).
41. A. M. Schaffer, M. Gouterman, Там же, 25, 62 (1972).
42. E. W. Baker, J. Perumereddi, *Z. Naturforsch.*, 25b, 911 (1970).
43. H. Kobayashi, Y. Yanagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 450 (1972).
44. H. Kobayashi, Y. Yanagawa, H. Osada, S. Minami, M. Shimizu, Там же, 46, 1471 (1973).
45. Б. Я. Даин, М. С. Ашикнази, в сб. Проблемы фотосинтеза, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 57.
46. R. Taube, *Z. Chem.*, 6, 8 (1966).
47. J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 206, 116 (1973).
48. L. R. Rollman, R. T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1455 (1966).
49. G. W. Watt, J. W. Dawis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 14, 32 (1960).
50. А. Г. Градюшко, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко, Изв. АН СССР, сер. физич., 34, 636 (1970).

51. Г. П. Гуринович, Б. М. Джагаров, Там же, сср. физич., 34, 636 (1970).
52. Б. М. Джагаров, Опт. и спектроск., 28, 66 (1970).
53. M. Gouterman, F. Schwarz, P. Smith, D. Dolphin, J. Chem. Phys., 59, 676 (1973).
54. D. Eastwood, M. Gouterman, J. Mol. Spectrosc., 35, 359 (1970).
55. D. Eastwood, M. Gouterman, Там же, 30, 437 (1969).
56. J. Allison, R. S. Becker, J. Chem. Phys., 32, 1410 (1960).
57. R. S. Becker, J. Allison, J. Phys. Chem., 67, 2662 (1963).
58. А. Г. Градюшко, В. А. Машенков, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко, ДАН СССР, 182, 64 (1968).
59. А. Г. Градюшко, В. А. Машенков, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко, Ж. прикл. спектр., 9, 514 (1968).
60. К. Н. Соловьев, А. Г. Градюшко, М. П. Цвирко, Изв. АН СССР, сер. физич., 34, 1107 (1972).
61. G. W. Robinson, R. P. Frosh, J. Chem. Phys., 37, 1962 (1962).
62. G. W. Robinson, R. P. Frosh, Там же, 38, 1187 (1963).
63. А. Н. Теренин, А. В. Каракин, Е. Б. Любомудров, О. Д. Дмитриевский, П. Э. Сушицкий, Опт. и спектроск., 1, 456 (1956).
64. Б. М. Джагаров, Г. П. Гуринович, А. М. Симонов, Там же, 37, 254 (1974).
65. Г. П. Гуринович, Б. М. Джагаров, Изв. АН СССР, сер. физич., 37, 383 (1973).
66. И. И. Дилюнг, Докт. дисс. ИФХ АН УССР, Киев, 1971.
67. L. Gildaharris, I. Ake, J. Chem. Phys., 51, 3143 (1969).
68. R. L. Ake, M. Gouterman, Theor. Chim. Acta, 17, 408 (1970).
69. M. Gouterman, R. A. Mathies, B. E. Smith, J. Chem. Phys., 52, 3795 (1970).
70. R. L. Ake, M. Gouterman, Theor. Chim. Acta, 15, 20 (1969).
71. Т. Ф. Качура, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко, ДАН СССР, 217, 114 (1974).
72. А. А. Красновский, Там же, 60, 421 (1948).
73. М. С. Ашкинази, А. И. Крюков, Укр. хим. ж., 26, 600 (1960).
74. И. И. Дилюнг, И. Н. Чернюк, ДАН СССР, 140, 162 (1961).
75. I. Dilung, J. Charnuk, Abhandl. deutscher Akad. Wiss. Berl., 1966, 325.
76. И. И. Дилюнг, И. Н. Чернюк, Ж. физ. хими, 37, 1100 (1963).
77. П. А. Шахвердов, А. Н. Теренин, ДАН СССР, 160, 1141 (1965).
78. П. А. Шахвердов, Там же, 174, 1141 (1967).
79. И. Н. Ивницкая, И. И. Дилюнг, Биофизика, 19, 640 (1974).
80. G. K. Seely, J. Phys. Chem., 73, 125 (1969).
81. А. А. Красновский, Н. Н. Дроздова, ДАН СССР, 166, 223 (1966).
82. Н. Н. Дроздова, А. А. Красновский, Мол. биология, 4, 395 (1967).
83. M. Gouterman, R. Stevenson, J. Chem. Phys., 37, 2266 (1962).
84. С. А. Бондарев, Г. П. Гуринович, В. С. Черников, Изв. АН СССР, сер. физич., 34, 641 (1970).
85. С. А. Бондарев, Г. П. Гуринович, Опт. и спектроск., 34, 687 (1974).
86. Е. И. Капинус, И. Н. Ивницкая, И. И. Дилюнг, Биофизика, 20, 411 (1975).
87. А. К. Чубисов, ДАН СССР, 205, 142 (1972).
88. H. A. Hill, A. I. McFarlane, R. J. P. Williams, J. Chem. Soc., A, 1969, 1704.
89. А. Н. Сидоров, Теор. экспер. химия, 9, 550 (1973).
90. B. B. Wayland, D. Mohajer, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 9, 633 (1973).
91. И. Н. Чернюк, И. И. Дилюнг, ДАН СССР, 165, 1350 (1965).
92. А. П. Бобровский, В. Е. Холмогоров, Опт. и спектроск., 30, 32 (1971).
93. Б. Я. Даин, И. И. Дилюнг, в сб. Биохимия и биофизика фотосинтеза, «Наука», М., 1965, стр. 53.
94. R. Livingston, Chum Lin-Ke, J. Am. Chem. Soc., 72, 909 (1950).
95. М. Н. Усачева, Б. Я. Даин, Биофизика, 18, 379 (1973).
96. И. И. Дилюнг, И. Н. Чернюк, ДАН СССР, 156, 149 (1964).
97. И. И. Дилюнг, в сб. Проблемы биофотохимии, «Наука», М., 1973, стр. 37.
98. Е. А. Шилов, в сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 749.
99. A. Wolberg, J. Manassen, J. Am. Chem. Soc., 92, 2982 (1970).
100. А. П. Бобровский, Авторсф. канд. дисс., ГОИ, Л., 1973.
101. З. П. Грибова, в сб. Ультрафиолетовое излучение, «Наука», М., 1966, стр. 141.
102. В. А. Кузьмин, А. К. Чубисов, в сб. Проблемы биофотохимии, «Наука», М., 1973, стр. 44.
103. В. Б. Евстигнеев, Ж. физ. хими, 32, 969 (1958).
104. А. А. Красновский, Там же, 30, 968 (1956).
105. А. А. Красновский, Успехи химии, 29, 736 (1960).
106. И. Н. Ивницкая, В. А. Мищенко, И. И. Дилюнг, Биофизика, 13, 329 (1968).
107. Е. И. Капинус, И. И. Дилюнг, Химия высоких энергий, 9, 492 (1975).
108. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей и родственных соединений, «Наука», Л., 1967, стр. 430.
109. М. С. Ашкинази, И. П. Герасимов, Б. Я. Даин, ДАН СССР, 102, 767 (1955).

110. А. И. Крюков, М. С. Ашканизи, Укр. хим. ж., 25, 309 (1959).
111. Д. А. Савельев, А. Н. Сидоров, Р. П. Евстигнеева, Г. В. Пономарев, ДАН СССР, 167, 133 (1966).
112. В. Б. Евстигнеев, Ж. физ. химии, 32, 969 (1958).
113. А. К. Чубисов, А. В. Каракин, в сб. Элементарные фотопроцессы в молекулах, «Наука», М.—Л., 1966, стр. 296.
114. В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров, В. Е. Холмогоров, в сб. Молекулярная фотоника, «Наука», Л., 1970, стр. 208.
115. А. И. Шульга, Г. Н. Синяков, В. П. Субоч, Г. П. Гуринович, Ю. В. Глазков, А. Г. Журавлев, А. Н. Севченко, ДАН СССР, 207, 457 (1972).
116. А. А. Красновский, Е. В. Лакшина, Там же, 120, 581 (1958).
117. C. K. Seely, T. Talmadge, Photochem. and Photobiol., 3, 195 (1964).
118. D. G. Whitten, J. C. Lan, A. Carroll, J. Am. Chem. Soc., 93, 2291 (1971).
119. J.-H. Funthrop, L. Lumbatobing, Tetrahedron Letters, 32, 2815 (1970).
120. G. L. Closs, L. E. Closs, J. Am. Chem. Soc., 85, 818 (1963).
121. А. Н. Сидоров, ДАН СССР, 158, 973 (1964).
122. J. W. Buchler, H. H. Schneehage, Angew. Chem., 81, 912 (1969).
123. H. W. Whitlock, M. Y. Oester, J. Am. Chem. Soc., 95, 5738 (1973).
124. Е. И. Капинус, И. И. Дилюнг, Химия высоких энергий, 9, 353 (1975).

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского  
АН УССР, Киев