

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА
МОЛЕКУЛ ПОРФИРАЗИНОВ С АННЕЛИРОВАННЫМИ
1,4-ДИАЗЕПИНОВЫМИ КОЛЬЦАМИ**

В. А. Кузьмицкий^{1*}, В. Н. Кнюкшто², Д. И. Волкович², Л. Л. Гладков³,
К. Л. Кузьмичёва⁴, П. А. Тараканов^{4,5}, К. Н. Соловьёв², П. А. Стужин⁴

УДК 535.37+539.19

¹ Университет гражданской защиты МЧС Республики Беларусь,
220118, Минск, ул. Машиностроителей, 25, Беларусь; e-mail: llum07@rambler.ru

² Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³ Белорусская государственная академия связи, Минск, Беларусь

⁴ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

⁵ Институт физиологически активных веществ Российской АН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

(Поступила 24 мая 2019)

Для металлокомплексов 4-третбутилфенилзамещенного тетра(1,4-дiazепино)порфиразина $M\text{PADz}_4\text{Ph}'_8$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}$; PA — порфиразин; Dz — diaзепин; Ph — фенил; Ph' — 4-трет-бутилфенил) в диметилформамиде при 293 и 77 К зарегистрированы спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции. Полоса поглощения $Q(0-0)$ $\text{MgPADz}_4\text{Ph}'_8$ и $\text{ZnPADz}_4\text{Ph}'_8$ не имеет признаков расщепления, т. е. соответствует мономерной форме. Из спектров флуоресценции и фосфоресценции определен синглет-триплетный интервал в 4700 см^{-1} у Mg -комплекса и 4800 см^{-1} у Zn -комплекса. Измерены квантовый выход и длительность флуоресценции, определены константа скорости излучательного перехода $S_{1,2} \rightarrow S_0$ и суммарная константа скорости безызлучательной дезактивации состояния $S_{1,2}$; сделана оценка константы скорости внутренней конверсии. Методом теории функционала плотности DFT в варианте PBE/TZVP выполнены расчеты геометрии конформеров $\text{MgPADz}_4\text{Ph}'_8$ (в таутомерной форме 6Н). Найдено, что конформер симметрии S_{4v} (D_{2d}) имеет наименьшую энергию. Показано, что неплоскостная структура diaзепинового кольца индуцирует небольшие, но заметные неплоскостные искажения в центральной, порфиразиновой части молекулы $\text{MgPADz}_4\text{Ph}'_8$. Эта особенность коррелирует с наблюдаемым стоксовым сдвигом 400 и 350 см^{-1} (при 293 К) у $\text{MgPADz}_4\text{Ph}'_8$ и $\text{ZnPADz}_4\text{Ph}'_8$, в то время как у металлофталоцианинов сдвиг $\sim 50 \text{ см}^{-1}$. Выполнены расчеты INDO/Sm возбужденных электронных состояний $\text{MgPADz}_4\text{Ph}'_8$, из которых следует, что энергия Q -состояния 15200 см^{-1} очень хорошо соответствует наблюдаемой 14800 см^{-1} . Интенсивное бесструктурное поглощение в области 330–450 (аналог полосы Core) с максимумами при ~ 25000 и $\sim 29000 \text{ см}^{-1}$ сопоставлено в первую очередь с двумя интенсивными электронными переходами, расчетная энергия которых 24100 и 31500 см^{-1} , а плечо на длинноволновой стороне полосы Core при $\sim 23000 \text{ см}^{-1}$ — с переходом с расчетной энергией 23800 см^{-1} .

Ключевые слова: diaзепинопорфиразины, электронный спектр поглощения, люминесценция, методы DFT (PBE/TZVP) и INDO/Sm, молекулярная геометрия, возбужденные электронные состояния.

**LUMINESCENCE, GEOMETRIC AND ELECTRONIC STRUCTURE OF PORPHYRAZINE
MOLECULES WITH ANNELATED 1,4-DIAZEPINE RINGS**

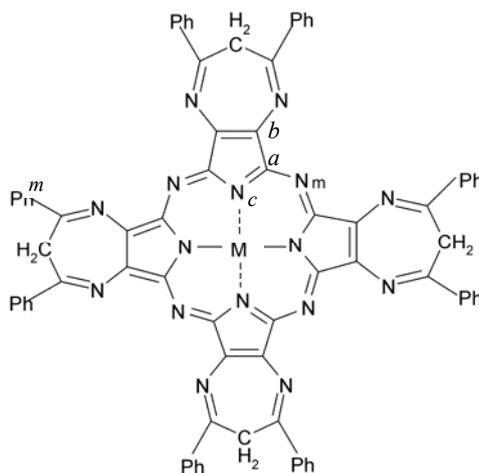
V. A. Kuzmitsky^{1*}, V. N. Knyuksho², D. I. Volkovich², L. L. Gladkov³, K. L. Kuzmichova⁴,
P. A. Tarakanov^{4,5}, K. N. Solovyov², P. A. Stuzhin⁴ (¹ University of Civil Protection of the Ministry for
Emergency Situations of the Republic of Belarus, 25 Mashinostroiteley Str., Minsk, 220118, Belarus; e-mail:
llum07@rambler.ru; ² B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus; ³ Belarusian State Academy of Communications, Minsk, Belarus; ⁴ Ivanovo State University
of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia; ⁵ Institute of Physiologically Active Compounds, Russian
Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow reg., Russia)

*Автор, с которым следует вести переписку.

Absorption, fluorescence and phosphorescence spectra of metal complexes of 4-tert-butylphenyl substituted tetra(1,4-diazepino)porphyrazine MPADz₄Ph'₈ (M = Mg, Zn; PA — porphyrazine, Dz — diazepine, Ph — phenyl, Ph' — para-tert-butylphenyl) in DMF were recorded at 293 and 77 K. The absorption band Q(0–0) both for MgPADz₄Ph'₈ and ZnPADz₄Ph'₈ had no signs of splitting, i.e. corresponds to the monomeric form. The singlet–triplet energy interval which is 4730 and 4830 cm⁻¹ for Mg and Zn-complex, respectively, was determined from the fluorescence and phosphorescence spectra. The fluorescence quantum yield and duration were measured; the rate constant of the S_{1,2}→S₀ radiative transition and the total rate constant of non-radiative deactivation of the state S_{1,2} were determined; the rate constant of internal conversion was estimated. Calculations of the geometry of the MgPADz₄Ph'₈ conformers (in the 6H tautomeric form) were carried out by the use of the density functional theory (DFT method), in the PBE/TZVP version. It is found that the conformer of the S_{4v} (D_{2d}) symmetry has the lowest energy. It was shown that the non-planar structure of the diazepine ring induces small but noticeable off-plane distortions in the central, porphyrazine part of the MgPADz₄Ph'₈ molecule. This feature correlates with the observed at 293 K Stokes shift of 400 cm⁻¹ for the Mg-complex and 350 cm⁻¹ for the Zn-complex, while the shift is about 50 cm⁻¹ in metal phthalocyanines. It follows from the INDO/Sm calculations of the excited electronic states of MgPADz₄Ph'₈ that the energy of Q-state 15200 cm⁻¹ corresponds very well to the observed 14800 cm⁻¹. Intensive structureless absorption at λ = 330–450 nm, an analogue of the Soret band, with maxima at ~25000 and ~29000 cm⁻¹ was compared primarily with two intense electronic transitions, the calculated energies of which were 24100 and 31500 cm⁻¹, and the shoulder on the long-wave side of the Soret band at ~23000 cm⁻¹ was compared with the transition having calculated energy of 23800 cm⁻¹.

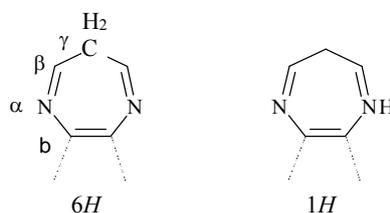
Keywords: diazepinoporphyrazines, electronic absorption spectra, luminescence, DFT method (PBE/TZVP), INDO/Sm method, molecular geometry, excited electronic states.

Введение. Фотофизические и фотохимические свойства молекул тетрапиррольных соединений привлекают внимание исследователей в связи с многообразием их структур и практическими применениями, как существующими, так и перспективными. Общая цель этих исследований — нахождение возможностей управления физико-химическими свойствами веществ путем структурной модификации. В работах [1, 2] синтезированы и охарактеризованы октафенилпроизводные порфиразина (тетраазапорфина) с четырьмя аннелированными семичленными диазепиновыми кольцами — свободное основание и металлокомплексы, обозначаемые нами как MPADz₄Ph₈ (M = Mg, Zn или 2H), где PA — порфиразин, Dz — диазепин, Ph — фенил:



Электронные спектры поглощения металлокомплексов, зарегистрированные в [1, 2], в видимой области состоят из двух полос значительной интенсивности, сопровождаемых слабой колебательной структурой, и это отличает их от спектров металлофталоцианинов, имеющих одну интенсивную полосу Q(0–0) и два вибронных “спутника” заметной интенсивности. Причина расщепления Q(0–0)-полосы тетрадиазепинопроизводных (у их высокосимметричных структур имеется ось симметрии четвертого порядка) не ясна.

Необходимо отметить, что 1,4-дiazепиновый цикл может существовать в двух таутомерных формах — *6H* и *1H* [3]:



(пунктирными линиями показаны связи СС, образуемые при аннелировании к пиррольным кольцам макроцикла). Относительная стабильность форм *6H* и *1H* во многом определяется электронодонорными свойствами заместителей. Данные спектров ПМР синтезированных в [1] соединений, полученные в диметилсульфоксиде-*d*₆ при высокой температуре (100 °С), свидетельствуют о том, что их diaзепиновые фрагменты находятся в форме *6H*-таутомера.

Для углубленного понимания свойств молекул симметрично замещенных порфиразинов плодотворно изучение молекул с одним, двумя и тремя модифицированными пиррольными кольцами. С этой целью авторами [4] проведен синтез моно-, ди- и тридiazепинопроизводных Mg-порфиразина (MgPA), у которых к остальным пиррольным кольцам аннелированы бензольные кольца. Получена смесь целевых продуктов, что доказано методом масс-спектрометрии, однако выделить в чистом виде удалось только моно(дифенилдiazепино)производное MgPABz₃DzPh₂ (Bz — бензо). Данные о его спектрально-люминесцентных свойствах и электронной структуре приведены в [5]. При планировании дальнейших работ в процессе обсуждения нами предположено, что указанное выше расщепление *Q*-полосы симметрично замещенных металлокомплексов обусловлено димеризацией молекул. В ходе синтетической работы это предположение получило полное подтверждение: введение в *пара*-положения фенильных колец *трет*-бутильных групп, которые препятствуют ассоциации молекул, позволяет получить мономерную форму для Mg-комплекса MgPADz₄Ph'₈ (Ph' — *4-трет*-бутилфенил) в апротонных растворителях — диметилформамиде (ДМФА), диметилсульфоксиде (ДМСО) [6].

В настоящей работе исследована люминесценция комплексов MPADz₄Ph'₈ (M = Mg, Zn) и выполнены квантово-химические расчеты молекулы MgPADz₄Ph₈ (без *трет*-бутильных групп) в форме *6H*-таутомера. В [7] показано, что 5,7-стирилзамещенные Mg-комплексы тетракис(1,4-diazепино)порфиразина MgPADz₄(CH=CHAr)₈ в кристаллической форме существуют в виде димера, однако в растворе димеризация имеет обратимый характер.

Материалы и методы. Mg-комплекс MgPADz₄Ph'₈ синтезирован по ранее описанной методике [6]. Синтез Zn-комплекса ZnPADz₄Ph'₈: к раствору 4.3 мг (0.61 ммоль) лития в 30 мл *n*-бутанола добавляли 500 мг (1.22 ммоль) 5,7-ди(4-*трет*-бутилфенил)-6*H*-1,4-diazепина-2,3-карбонитрила [6] и 125 мг (0.68 ммоль) ацетата цинка и при интенсивном перемешивании кипятили в течение 12 ч. После охлаждения реакционной смеси и испарения растворителя сухой остаток растворяли в дихлорметане и раствор пропускали через оксид алюминия. После удаления растворителя и перекристаллизации остатка из ДМФА получен кристаллический темно-зеленый продукт (340 мг, 65 %). Масс-спектр (MALDI-TOF, DHB): $m/z = 1698$ [M+H]⁺, для C₁₀₈H₁₁₂N₁₆Zn рассчитано 1696.85. ¹H ЯМР (CDCl₃+5%CD₃OD) δ, м.д.: 7.99 (16H, d, ³J = 7.9 Гц, ArH), 7.33 (16H, d, ³J = 7.9 Гц, ArH), 5.99 (4H, d, ²J = 11.9 Гц, eq-CH₂), 4.82 (4H, d, ²J = 11.9 Гц, ax-CH₂) 1.39 (72H, s, 'Bu). ИК (KBr) ν_{макс} = 2924, 1609, 1519, 1279, 1114, 973, 716 см⁻¹; ЭСП (CH₂Cl₂) λ_{макс} (log ε) = 675 (4.62), 637 (4.83), 367 (4.86) нм.

Измерения спектрально-люминесцентных характеристик проведены на автоматизированной спектрометрической установке, описанной в [8]. Квантовый выход флуоресценции измерен относительно раствора *мезо*-тетрафенилпорфина в толуоле (в присутствии кислорода воздуха), для которого квантовый выход флуоресценции 0.09 [9]. Спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре Cary 500 Scan (Varian, США). В качестве растворителя использован ДМФА (Aldrich, 99+).

Квантово-химические расчеты геометрического строения молекулы MgPADz₄Ph₈, а также дифенилзамещенного diaзепина DzPh₂ в основном состоянии проведены методом теории функционала плотности DFT PBE/TZVP [10] с помощью вычислительной программы [11]. Ранее эта программа применялась для нахождения геометрии и колебательных частот ряда тетрапиррольных структур [12—19]. Расчеты возбужденных электронных состояний молекулы MgPADz₄Ph₈ выполнены полуэмпирическим методом INDO/Sm [20] (модифицированный метод INDO/S) по собственной програм-

ме при учете ~400 однократно возбужденных электронных конфигураций. Необходимо отметить, что параметризация метода INDO/Sm специально предназначена для расчета тетрапиррольных систем. В частности, результаты расчета INDO/Sm энергии Q -переходов фундаментальных порфириновых систем, включая хлорин, бактериохлорин, тетрабензопорфин, тетраазапорфин [20], магниевый комплекс фталоцианина (MgPc) [19], а также новых соединений класса тетрапирролов (фенилзамещенных порфиразинов с халькогенсодержащим гетероциклом [14, 21, 22], аналогов бактериохлорофилла [13], фенилзамещенных тетраазахлоринов [16] и их аналогов с аннелированными бензольными кольцами [17, 18]) согласуются с экспериментальными данными с погрешностью ~300—700 см^{-1} , в то время как погрешность расчетов стандартным методом INDO/S составляет ~3000 см^{-1} . Что касается вычислений на уровне *ab initio* и DFT/TD DFT, то достижение точности ~800 см^{-1} для энергии Q -состояний порфириновых систем требует использования высокочитратных методов учета электронной корреляции (см., например, сводку для порфина и Mg-порфина [23]).

Спектрально-люминесцентные свойства. Zn-комплекс $\text{ZnPADz}_4\text{Ph}'_8$, как и ранее описанный Mg-комплекс, в малополярных и некоординирующих органических растворителях (бензоле, толуоле, дихлорметане, тетрагидрофуране), а также в пиридине существует преимущественно в димеризованной форме, о чем свидетельствует характерный спектр поглощения с двойной Q -полосой (рис. 1, максимумы ~640 и ~670—680 нм). В апротонных растворителях ДМФА, ДМСО наблюдается одиночная длинноволновая Q -полоса при 676 нм, характерная для мономерной формы. Измеренные спектры поглощения и флуоресценции $\text{MgPADz}_4\text{Ph}'_8$ и $\text{ZnPADz}_4\text{Ph}'_8$ в ДМФА при комнатной температуре представлены на рис. 2 и в табл. 1. При этом если в апротонных растворителях присутствуют следы воды, то наблюдается примесь димерной формы, о чем свидетельствует уширенный электронный спектр поглощения и дополнительный максимум ~640 нм в спектре Zn-комплекса в коммерческом ДМФА (рис. 1).

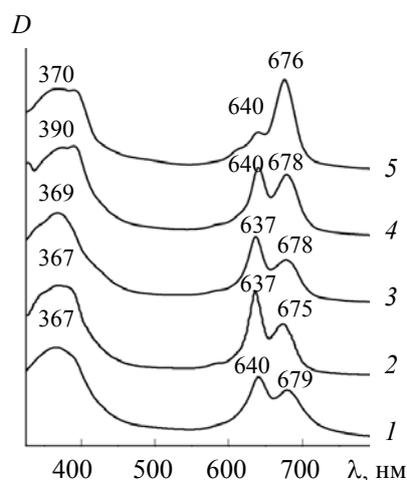


Рис. 1. Спектры поглощения Zn-комплекса $\text{ZnPAPz}_4\text{Ph}'_8$ в различных органических растворителях: бензоле (1), дихлорметане (2), ТГФ (3), пиридине (4) и ДМФА, содержащем воду (5)

Как видно из рис. 2, спектры поглощения исследуемых Mg- и Zn-комплексов (кривые 1) различаются слабо; кроме того, они подобны спектрам комплексов фталоцианина ($\text{MPc} \equiv \text{MPABz}_4$, $\text{M} = \text{Mg, Zn}$) [24]. Интенсивная длинноволновая полоса поглощения $Q(0-0)$ имеет максимум при $\lambda = 675$ и 674 нм для Mg- и Zn-комплексов, сопровождается характерной колебательной структурой и не имеет признаков расщепления. Далее следует область с минимумом поглощения ($D \approx 0$) при 550 нм и малоинтенсивным диффузным поглощением при 500—430 нм. Интенсивная и широкая полоса S_0 (ее аналог) с двумя максимумами наблюдается в диапазоне 430—330 нм, главное отличие от полосы S_0 MgPc и ZnPc состоит в батохромном сдвиге: у $\text{MPADz}_4\text{Ph}'_8$ -соединений “центр тяжести” ~365 нм, тогда как у MPc 345 нм. Например, для MgPc в этаноле “центр тяжести” полосы S_0 расположен при 340 нм, в пиридине 347 нм, а для ZnPc — в пиридине при 348 нм [24]. Кроме того, у исследуемых объектов полоса S_0 имеет максимум с длинноволновой стороны при ~430 нм.

Сравнение со спектром поглощения Mg-комплекса монодифенилдиазепинотрибензопорфирина на $\text{MgPABz}_3\text{DzPh}_2$ в МТГФ [5] показывает, что замена трех диазепиновых циклов бензольными приводит к расщеплению полосы $Q(0-0)$ на две: при 692 и 653 нм, их среднее значение 672 нм близко к положению полосы $Q(0-0)$ MgPc 675 нм в пиридине. Это означает, что расщепление Q -уровня в результате понижения симметрии сопряженной системы от D_{4h} к C_{2v} составляет $\sim 850 \text{ см}^{-1}$, что указывает на заметную неэквивалентность аннелирования бензольного и диазепинового колец. В квантово-химическом расчете [5] получено, что расщепление Q -уровня $\sim 700 \text{ см}^{-1}$.

Спектры флуоресценции $\text{MgPADz}_4\text{Ph}'_8$ (рис. 2, кривые 3) лишь приближенно зеркально симметричны спектрам поглощения — они уширены, а стоков сдвиг (400 см^{-1} у Mg-комплекса и 350 см^{-1} у Zn-комплекса) значительно больше, чем у Ppc ($\sim 50 \text{ см}^{-1}$). Аналогичные сдвиги наблюдаются у тетраазахлоринов и их металлокомплексов (см. [16] и ссылки там). Вероятно, причина одна и та же — перестройка молекулы в первом возбужденном электронном состоянии $S_{1,2} \equiv Q$.

Спектры возбуждения флуоресценции (СВФ) (рис. 2, кривые 2) хорошо согласуются со спектрами поглощения, что свидетельствует о чистоте исследуемых соединений и отсутствии в растворе дополнительных молекулярных форм. В частности, диффузное поглощение в сине-фиолетовой области — истинное. Вместе с тем при $\lambda < 500 \text{ нм}$ интенсивность СВФ меньше, чем в спектрах поглощения. Это связано с тем, что СВФ не корректировались на спектральную чувствительность системы возбуждения.

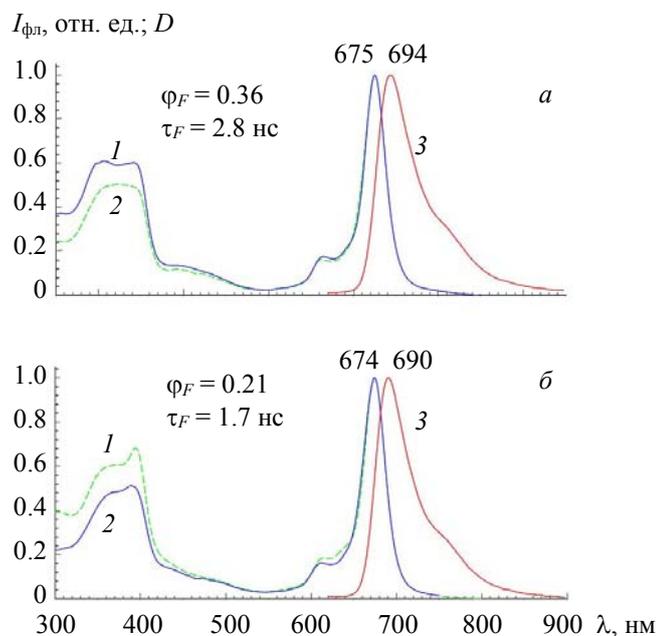


Рис. 2. Спектры поглощения (1), возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 760 \text{ нм}$ (2) и флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}} = 370 \text{ нм}$ (3) $\text{MgPADz}_4\text{Ph}'_8$ (а) и $\text{ZnPADz}_4\text{Ph}'_8$ (б) в растворе ДМФА при 293 К

Низкотемпературные (77 К) спектры люминесценции и СВФ представлены на рис. 3. Видно, что зеркальная симметрия спектров СВФ и флуоресценции хорошая (лучше в случае Zn-комплекса, для которого, по-видимому, наблюдается один тип экстраординации с ДМФА). Стоксовы сдвиги уменьшены до 300 см^{-1} у Mg-комплекса и до 150 см^{-1} у Zn-комплекса, но они остаются достаточно большими, что означает наличие перестройки и в замороженном растворе. С применением фосфороскопической техники зарегистрированы спектры фосфоресценции $\text{MPADz}_4\text{Ph}'_8$, данные по которым также представлены на рис. 3 и в табл. 2. Синглет-триплетный интервал $\Delta E_{ST} = 4700 \text{ см}^{-1}$ у Mg-комплекса и $\Delta E_{ST} = 4800 \text{ см}^{-1}$ у Zn-комплекса значительно меньше, чем у ZnPc, для которого $\Delta E_{ST} = 5500 \text{ см}^{-1}$ [25].

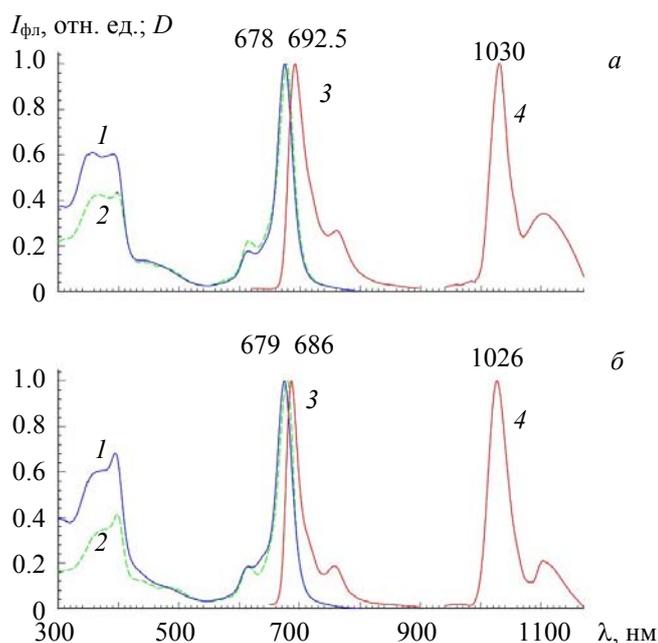


Рис. 3. Спектры поглощения (1), возбуждения флуоресценции ($\text{MgPADz}_4\text{Ph}'_8$ $\lambda_{\text{рег}} = 765$ нм, $\text{ZnPADz}_4\text{Ph}'_8$ $\lambda_{\text{рег}} = 760$ нм) (2), флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм) (3) и фосфоресценции ($\text{MgPADz}_4\text{Ph}'_8$ $\lambda_{\text{возб}} = 678$ нм, $\text{ZnPADz}_4\text{Ph}'_8$ $\lambda_{\text{возб}} = 679$ нм) (4) $\text{MgPADz}_4\text{Ph}'_8$ (а) и $\text{ZnPADz}_4\text{Ph}'_8$ (б) в растворе ДМФА при 77 К

При 293 К измерены квантовый выход (ϕ_F) и длительность флуоресценции (τ_F): для $\text{MgPADz}_4\text{Ph}'_8$ $\phi_F = 0.36$, $\tau_F = 2.8$ нс; для $\text{ZnPADz}_4\text{Ph}'_8$ $\phi_F = 0.21$, $\tau_F = 1.7$ нс. Значение ϕ_F для $\text{MgPADz}_4\text{Ph}'_8$ больше, чем для $\text{MgPABz}_3\text{DzPh}_2$ в МТГФ ($\phi_F = 0.27$ [5]). Для MgPc $\phi_F = 0.76$ ($\tau_F = 7.2$ нс) в *n*-пропанол [26]. Приведенные данные свидетельствуют о том, что замена в молекуле MgPc четырех бензольных колец диазепиновыми приводит к тушению флуоресценции, но тушение несколько меньше, чем при замене только одного бензольного кольца. При 77 К для $\text{MgPADz}_4\text{Ph}'_8$ наблюдается существенное возрастание τ_F (табл. 1 и 2), что свидетельствует о частично активационной природе тушения.

Т а б л и ц а 1. Спектрально-люминесцентные характеристики $\text{MPADz}_4\text{Ph}'_8$ в ДМФ при 293 К

Вещество	λ_{0-0} погл, нм	Λ_{0-0} фл, нм	ϕ_F	τ_F , нс
$\text{MgPADz}_4\text{Ph}'_8$	675	694	0.36	2.8
$\text{ZnPADz}_4\text{Ph}'_8$	674	690	0.21	1.7

Т а б л и ц а 2. Спектрально-люминесцентные характеристики $\text{MPADz}_4\text{Ph}'_8$ в ДМФ при 77 К

Вещество	λ_{0-0} погл, нм	λ_{0-0} фл, нм	τ_F , нс	λ_{0-0} фосф, нм	ΔE_{ST} , см^{-1}	ϕ_F/ϕ_P	ϕ_P	τ_P , мс
$\text{MgPADz}_4\text{Ph}'_8$	678	692.5	3.8	1030	4730	4420	$1.1 \cdot 10^{-4}$	2.5 ± 0.06
$\text{ZnPADz}_4\text{Ph}'_8$	679	686	2.0	1026	4830	1560	$1.6 \cdot 10^{-4}$	0.78 ± 0.025

С помощью известных соотношений $\phi_F = k_F/(k_F + k_{ST} + k_{SS})$ и $\tau_F = 1/(k_F + k_{ST} + k_{SS})$ (k_F — константа скорости излучательного перехода $S_{1,2} \rightarrow S_0$, k_{ST} — константа скорости интеркомбинационной конверсии, k_{SS} — константа скорости безызлучательного перехода в канале $S_{1,2} - S_0$) по значениям ϕ_F и τ_F можно определить константы скоростей k_F и $k_{\Sigma} = k_{ST} + k_{SS}$. Для Mg -комплекса $k_F = 1.29 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$, $k_{\Sigma} = 2.29 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$; для Zn -комплекса $k_F = 1.24 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$, $k_{\Sigma} = 4.65 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$.

В паре MgPADz4Ph₈, ZnPADz4Ph₈ величина k_{Σ} возрастает меньше, чем в паре MgPc, ZnPc, при этом в последней $k_{SS} \approx 0$ [26]. Поэтому, так же как в [5], для MgPABz₃DzPh₂ можно предполагать, что наличие диазепиновых циклов у исследуемых Mg- и Zn-комплексов приводит к активизации канала безызлучательного перехода $S_{1,2} \rightsquigarrow S_0$ в результате внутримолекулярного переноса заряда (см. ниже данные квантово-химических расчетов). При этом следует считать, что константа скорости k_{SS} менее чувствительна к природе металла, в то время как влияние тяжелого атома (Mg против Zn) на константу скорости k_{ST} значительно. Приняв $k_F^{Zn} = k_F^{Mg}$ и $k_{SS}^{Zn} = k_{SS}^{Mg}$, а отношение $k_{ST}^{Zn}/k_{ST}^{Mg} = \alpha$ такое же, как и для MPc, можно получить $k_{SS} = (\alpha k_{\Sigma}^{Mg} - k_{\Sigma}^{Zn})/(\alpha - 1)$. По экспериментальным данным [26] $\alpha = 4.55$, и для исследуемых соединений получено $k_{SS}^{Mg} = k_{SS}^{Zn} = 1.6 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$. В работе [5] для MgPABz₃DzPh₂ аналогично (без измерения τ_F), принимая k_F тем же, что и для MgPc, получено $k_{SS} \approx 2.4 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$. При этом следует иметь в виду, что незеркальность спектров флуоресценции в отличие от MPc может привести к изменению k_F , а непланарность общей сопряженной системы за счет диазепиновых колец — увеличить k_{ST} относительно MgPc. Тем не менее для качественной оценки величин k_{ST} и k_{SS} такой подход представляется приемлемым.

Геометрическое строение. Расчеты DFT BPE/TZVP. Неплоскостное строение диазепинового кольца приводит к тому, что при его аннелировании к порфиразиновому макроциклу возможно образование нескольких конформеров. Расчеты DFT BPE/TZVP показывают, что конформер MgPADz4Ph₈ с ориентацией фрагмента CH₂ диазепиновых колец относительно порфиразинового макроцикла вида (вверх, вниз, вверх, вниз), или (в, н, в, н) (рис. 4), имеет наиболее низкую энергию. Энергия трех других возможных конформеров (в, в, в, в), (в, в, в, н), (в, в, н, н) выше на 150, 50 и 100 см⁻¹. Нижеследующие данные относятся к конформеру (в, н, в, н).

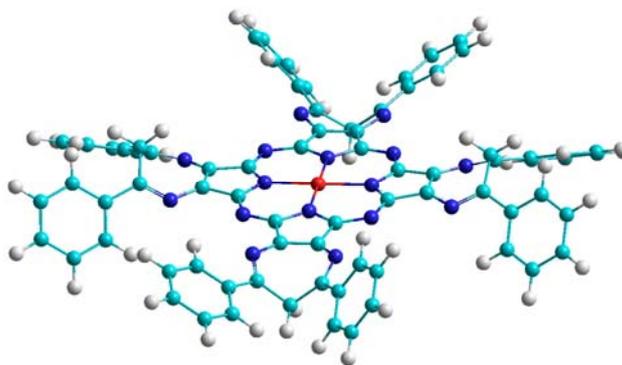


Рис. 4. Общий вид конформера MgPADz4Ph₈ симметрии S_{4v} (D_{2d})

Сравнение длин связей в молекулах MgPA, MgPc и MgPADz4Ph₈ свидетельствует о близости геометрического строения центральной части макроцикла (табл. 3). Основные изменения состоят в том, что аннелирование к 16-членному кольцу диазепиновых колец, как и аннелирование бензольных колец, дает увеличение размера центральной полости по сравнению с MgPA, но несколько меньшее: в первом случае $\Delta l_{MgNc} = 0.015 \text{ \AA}$, во втором $\Delta l_{MgNc} = 0.024 \text{ \AA}$. В обоих случаях удлиняются связи C_bC_b: на $\Delta l_{C_bC_b} = 0.049 \text{ \AA}$ у MgPADz4Ph₈ и $\Delta l_{C_bC_b} = 0.046 \text{ \AA}$ у MgPc. Длина связей C_aC_b (1.462 Å у MgPA, 1.463 Å у MgPc и 1.469 Å у MgPADz4Ph₈) больше, чем длина полуторных C=C-связей в бензоле (1.39 Å) и приближается к длине простой связи C-C. Это указывает на существенную изолированность внутреннего 16-членного кольца у всех этих молекул.

Т а б л и ц а 3. Длины связей (Å) порфиразинового кольца в молекулах MgPA [14], MgPc [19] и MgPADz4Ph₈

	MgN _c	N _c Ca	CaN _m	CaC _b	C _b C _b
MgPA	1.989	1.373	1.343	1.462	1.366
MgPc	2.013	1.378	1.337	1.463	1.412
MgPADz4Ph ₈ *	2.004	1.375	1.336	1.469	1.415

* Отклонение от среднего для длин эквивалентных связей у молекулы MgPADz4Ph₈, полученное в расчете DFT PBE/TZVP, не превосходит 0.0005 Å.

Т а б л и ц а 4. Параметры геометрической структуры молекул $DzPh_2$, 5,7-дифенил-2,3-дициано-6H-1,4-дiazепина (соединение I) [1], 6,8-диарил-2,3,4,7-тетрагидро-1,3-диметил-1H-пиримидо-[4,5-b][1,4]-дiazепин-2,4-диона (соединение II) [3] и diaзепинового кольца молекулы $MgPADz_4Ph_8$

Длины связей, Å						
	C_bC_b	C_bN_α	$N_\alpha C_\beta$	$C_\beta C_\gamma$	$C_\beta C_{\text{фен}}$	
$DzPh_2^a$	1.387	1.361	1.308	1.513	1.480	
I ^b	1.378	1.363/1.360	1.301/1.301	1.503/1.505	1.468/1.468	
II ^b	1.380	1.372/1.385	1.296/1.290	1.501/1.518	1.478/1.479	
$MgPADz_4Ph_8^{a,\gamma}$	1.415	1.356(2)	1.307(1)	1.519(2)	1.479(1)	
Углы между связями, град						
	$C_bC_bN_\alpha$	$C_bN_\alpha C_\beta$	$N_\alpha C_\beta C_\gamma$	$C_\beta C_\gamma C_\beta$	$N_\alpha C_\beta C_{\text{фен}}$	$C_\gamma C_\beta C_{\text{фен}}$
$DzPh_2^a$	126.7	122.2	119.3	102.9	118.6	122.0
I ^b	126.8/125.5	120.8/121.3	119.3/119.8	101.0	118.8/118.5	121.7/121.8
II ^b	125.7/125.7	121.1/121.6	120.7/119.9	104.2	117.2/119.2	121.5/120.9
$MgPADz_4Ph_8^{a,\gamma}$	128.4(1)	120.8(1)	119.8(2)	106.3(1)	118.2(1)	121.9(1)

^a Расчет DFT PBE/TZVP.

^b Данные рентгеноструктурного анализа соединения I [1].

^b Данные рентгеноструктурного анализа соединения II [3].

^γ Отклонение от среднего для эквивалентных длин связей и углов между связями в молекуле $MgPADz_4Ph_8$, полученное в расчете DFT PBE/TZVP, указано в скобках для последней цифры.

Для diaзепинового кольца реализуется конформер типа “ванна”. Как видно из табл. 4, результаты расчетов геометрии diaзепинового кольца у $DzPh_2$ в целом хорошо соответствуют данным рентгеноструктурного анализа 5,7-дифенил-2,3-дициано-6H-1,4-diazепина (соединение I) [1] и 6,8-диарил-2,3,4,7-тетрагидро-1,3-диметил-1H-пиримидо-[4,5-b][1,4]-diazепин-2,4-диона (соединение II) [3], особенно если принять во внимание сложный набор заместителей у этих соединений по сравнению с $DzPh_2$. Длины углерод-азотных связей C_bN_α ($l_{C_bN_\alpha} = 1.361$ Å) и $N_\alpha C_\beta$ ($l_{N_\alpha C_\beta} = 1.308$ Å) демонстрируют сглаженность альтернирования простых и двойных связей, при этом связь C_bN_α все же ближе к простой C–N ($l_{C-N} = 1.47$ Å [27]), а связь $N_\alpha C_\beta$ — к двойной N=C ($l_{N=C} = 1.28$ Å [28] и $l_{N=C} = 1.274$ Å [29]). В рентгеноструктурном анализе соединения I $l_{C_bN_\alpha} = 1.363/1.360$ Å и $l_{N_\alpha C_\beta} = 1.301/1.301$ Å [1] и соединения II $l_{C_bN_\alpha} = 1.372/1.385$ Å и $l_{N_\alpha C_\beta} = 1.290/1.290$ Å [3]. Связь $C_\beta C_\gamma$ простая в расчете $l_{C_\beta C_\gamma} = 1.513$ Å, в то время как экспериментальные значения $l_{C_\beta C_\gamma} = 1.503/1.505$ Å [1] и $l_{C_\beta C_\gamma} = 1.501/1.518$ Å [3]; эти величины заметно превосходят длину связи до фенильного кольца $l_{C_\beta C_{\text{фен}}} \sim 1.47$ Å.

Дополнительно строение молекулы $MgPADz_4Ph_8$ можно охарактеризовать следующим образом. Согласно расчету, атом Mg и мостиковые мезо-атомы азота N_m лежат в одной плоскости (XOY). Отклонения относительно плоскости XOY для атомов diaзепинового кольца с ориентацией группы CH_2 вверх составляют $z_{C_b} = +0.14$, $z_{N_\alpha} = +0.05$, $z_{C_\beta} = +0.53$, $z_{C_\gamma} = +1.43$ Å, а для атомов связанной с ним порфиразиновой части ($z_{C_b} = +0.14$ Å) $z_{C_a} = -0.03$, $z_{N_c} = +0.015$ Å. Таким образом, неплоскостное строение diaзепинового кольца $DzPh_2$ индуцирует неплоскостные искажения в центральной, порфиразиновой части, при движении к центру они затухают; четыре атома азота N_c , окружающие атом Mg, оказываются смещенными из плоскости XOY последовательно вверх, вниз, вверх, вниз на небольшую, но заметную величину $z_{N_c} \sim 0.015$ Å. В молекуле $MgPc$, согласно расчетам DFT PBE/TZVP [19], атом Mg расположен в плоскости порфиразинового кольца.

Воздействие фенильных групп на diaзепиновые кольца приводит к тому, что в каждом из этих колец имеются различия, например, длин пар связей C_bN_α , $N_\alpha C_\beta$, $C_\beta C_\gamma$, которые, как видно из табл. 4, не превосходят, однако, 0.002 Å. В целом для молекулы $MgPADz_4Ph_8$ отклонение от симметрии S_{4v} (D_{2d}) незначительно. Наличие фенильных групп сильно замедляет сходимость оптимизационного расчета не только из-за роста базиса, но и из-за плохой локализации минимума: вычисления прекращались, когда норма градиента энергии не превышала 10^{-7} а.е. Расчет частот нормальных колебаний конформера $MgPADz_4Ph_8$ (S_{4v}), а также других конформеров показывает, что все значения действительные. Это свидетельствует о достижении минимума на гиперповерхности энергии.

Таким образом, неплоскостная структура диазепинового кольца индуцирует небольшие, но заметные неплоскостные искажения в центральной, порфиразиновой части молекулы MgPADz₄Ph₈. Такие искажения можно связать, в частности, со значительным стоксовым сдвигом между полосами поглощения и флуоресценции, что отмечено выше. Обычно такого рода неплоскостные искажения у порфириновых систем возникают из-за стерических контактов центрального хромофора с фенильными группами или взаимодействия центральных водородов, как у дикатионов (см., например, [30, 31] и ссылки там).

Молекулярные орбитали и возбужденные электронные состояния. Расчет INDO/Sm. Из табл. 5 видно, что у молекулы MgPADz₄Ph₈, как и у MgPc, верхняя заполненная МО (ВЗМО) φ₋₁ и две нижние вакантные МО (НВМО) φ₁ и φ₂ на ~60—70 % локализованы на центральном 16-членном макроцикле. Однако характеристики других МО имеет существенные отличия.

Т а б л и ц а 5. Энергии ε_{*i*} МО φ_{*i*} и их локализация (L_{*A*}) на фрагментах молекул MgPc [19] и MgPADz₄Ph₈

Молекула	<i>i</i>	ε _{<i>i</i>} , эВ	L ₁	L ₂	L ₃
MgPc	3	-0.39	39	61	
	2	-1.84	70	30	
	1	-1.84	70	30	
	-1	-5.26	71	29	
	-2	-7.77	49	51	
	-3	-8.02	22	78	
	-4	-8.04	22	78	
	-5	-8.04	22	78	
MgPADz ₄ Ph ₈	-6	-8.26	19	81	
	-7	-8.26	19	81	
	7	-0.43	11	45 (L _{Cβ} =24)	44
	6	-0.46	10	40 (L _{Cβ+Cγ} =21)	50
	5	-0.46	10	40 (L _{Cβ+Cγ} =21)	50
	4	-0.48	6	40 (L _{Cβ+Cγ} =24)	54
	3	-0.86	10	54 (L _{Cβ+Cγ} =41)	36
	2	-1.68	56	38	8
	1	-1.68	56	38	8
	-1	-5.18	73	24	3
	-2	-6.38	12	66 (L _{Cβ} =35)	22
	-3	-6.54	13	63 (L _{Cβ} =32)	24
	-4	-6.54	13	63 (L _{Cβ} =32)	24
	-5	-6.54	13	63 (L _{Cβ} =32)	24
	-6	-7.78	84	7	9
	-7	-7.87	44	52 (L _{Nα} =29)	4
	-8	-8.10	16	54 (L _{Nα} =36)	30
	-9	-8.10	16	64 (L _{Nα} =41)	20
-10	-8.12	8	26 (L _{Nα} =22)	66	
-11	-8.13	9	37 (L _{Nα} =28)	54	
-12	-8.16	2	27 (L _{Nα} =22)	71	
-13	-8.25	3	21 (L _{Nα} =17)	76	
-14	-8.28	8	57 (L _{Nα} =39)	35	
-15—-18	-8.39	1	0	99	

П р и м е ч а н и я: $L_A = \sum_{\mu \in A} (C_{\mu i})^2$, C_{μ*i*} — коэффициенты ЛКАО, A — номер фрагмента; в качестве фрагментов выбраны: 1 — внутреннее 16-членное кольцо (выделено полужирным шрифтом), 2 — аннелированные бензольные (диазепиновые) кольца (включая атомы C_β), 3 — фенильные кольца; в случае MgPADz₄Ph₈ при необходимости приведена большая детализация локализации; нумерация МО φ_{*i*}; *i* отрицательные соответствуют заполненным в основном состоянии МО, *i* положительные — вакантным.

У MgPc заполненная МО φ_2 в равной мере распределена между 16-членным макроциклом и аннелированными бензольными кольцами; энергия МО $\varphi_{-3}, \varphi_{-4}, \dots$, локализованных на бензольных кольцах, достаточно близка к энергии МО φ_2 . Вакантная МО φ_3 также имеет локализацию на бензольных кольцах, ее уровень отделен энергетическим интервалом 1.45 эВ от уровня вырожденных ВЗМО φ_1 и φ_2 .

У MgPADz₄Ph₈ МО φ_{-6} ($\varepsilon_{-6} = -7.78$ эВ) на 84 % локализована на внутреннем 16-членным макроцикле и соответствует МО φ_{-2} MgPc ($\varepsilon_{-2} = -7.77$ эВ). В интервале между уровнями ε_{-1} и ε_{-6} располагаются четыре уровня с энергией ~ -6.5 эВ, а соответствующие МО локализованы преимущественно на углеродах b-положений; эти МО коррелируют с ВЗМО молекулы DzPh₂, расчет INDO/Sm которой дает энергию $\varepsilon_{-1} = -6.87$ эВ. Далее расположены восемь уровней МО $\varphi_{-7} - \varphi_{-14}$ ($\varepsilon \sim -7.9 \div -8.3$ эВ), у которых важен вклад в локализацию от атомов азота N_α diaзепинового кольца; эти МО коррелируют с двумя *n*-состояниями молекулы DzPh₂ — расчет INDO/Sm дает энергию ее двух *n*-уровней -8.34 и -8.54 эВ. Еще более глубокие уровни МО $\varphi_{-15} - \varphi_{-18}$ с энергией ~ -8.39 эВ связаны с фенильными группами; по расчету INDO/Sm молекулы бензола энергия его дважды вырожденной π -ВЗМО -8.50 эВ. Что касается вакантных МО MgPADz₄Ph₈, то выше уровня пары вырожденной ВЗМО φ_1 и φ_2 располагается ряд уровней МО с локализацией на периферии diaзепинового кольца, при этом интервал энергии от уровня ε_3 до ε_2 составляет 0.82 эВ, что почти в два раза меньше, чем у MgPc.

Полученные данные для МО MgPADz₄Ph₈ в целом свидетельствуют о том, что для возбужденных состояний (особенно в высокоэнергетической области) следует ожидать значительного вклада переноса электрона между фрагментами вида 16-членное кольцо → периферия и периферия → 16-членное кольцо (табл. 6). Энергии нижнего возбужденного *Q*-состояния MgPc (15000 см⁻¹) и MgPADz₄Ph₈ (15200 см⁻¹) практически совпадают, оба значения хорошо соответствуют эксперименту (14800 см⁻¹, $\lambda = 675$ нм). Однако *Q*-состояние у MgPADz₄Ph₈ по сравнению с MgPc в меньшей степени локализовано на 16-членном кольце ($L_{11} = 40$ % против $L_{11} = 48$ %), а суммарный перенос электрона от 16-членного кольца на diaзепиновые кольца+фенильные кольца ($L_{12} + L_{13} = 26 + 5 = 31$ %) больше, чем перенос электрона 16-членное кольцо → бензольные кольца ($L_{12} = 23$ %). Эти особенности можно

Т а б л и ц а 6. Характеристики переходов в нижние возбужденные состояния молекул MgPc [19] и MgPADz₄Ph₈ по расчету INDO/Sm

Состояние	E , 10 ³ см ⁻¹	f	Главные конфигурации	Главные вклады в степень локализации L_{AA} или переноса заряда L_{AB} , %	$E_{\text{эксп}}$, 10 ³ см ⁻¹
MgPc					
<i>Q</i>	15.0	2.04 <i>x,y</i>	$\varphi_{-1}\varphi_{1(2)}$ (0.98)	$L_{11} = 48$ $L_{12} = 23$ $L_{21} = 19$	14.8
	28.4	0.01 <i>x,y</i>	$\varphi_{-1}\varphi_{6(7)}$ (0.99)	$L_{12} = 61$ $L_{22} = 22$	
<i>B</i>	32.3	1.58 <i>x,y</i>	$\varphi_{-2}\varphi_{1(2)}$ (0.48)	$L_{11} = 32$ $L_{21} = 40$	
			$\varphi_{-3}\varphi_{1(2)}$ (0.79)		
<i>N</i>	32.7	2.36 <i>x,y</i>	$\varphi_{-2}\varphi_{1(2)}$ (-0.82)	$L_{11} = 24$ $L_{21} = 49$	29.4
			$\varphi_{-3}\varphi_{1(2)}$ (-0.48)		
MgPADz ₄ Ph ₈					
<i>Q</i>	15.2	1.90 <i>x,y</i>	$\varphi_{-1}\varphi_{1(2)}$ (0.97)	$L_{11} = 40$ $L_{12} = 27$ $L_{21} = 14$ $L_{21} = 32$ $L_{22} = 22$	14.8 ~23.0
	23.8	0.42 <i>x,y</i>	$\varphi_{-3}\varphi_{1(2)}$ (0.58)		
			$\varphi_{-5}\varphi_{1(2)}$ (0.47)		
<i>B</i>	24.1	3.20 <i>x,y</i>	$\varphi_{-2}\varphi_{1(2)}$ (0.83)	$L_{21} = 38$ $L_{22} = 22$	~25.0
<i>N</i>	31.6	2.32 <i>x,y</i>	Сложный состав	$L_{22} = 27$ $L_{23} = 27$ $L_{11} = 26$ $L_{12} = 20$ $L_{11} = 19$ $L_{22} = 23$	~29.0
	33.6	0.58 <i>x,y</i>	$\varphi_{-6}\varphi_{1(2)}$ (0.65)		
	34.8	0.34 <i>x,y</i>	Сложный состав		

П р и м е ч а н и я: E и f — энергия и сила осциллятора перехода (приведены переходы с $E < 35000$ см⁻¹ и $f > 0.1$); степени локализации L_{AA} ($A = 1, 2, 3$) и переноса заряда L_{AB} ($A, B = 1, 2, 3$, $A \neq B$) между фрагментами молекул при ее переходе в возбужденное состояние вычислены с использованием переходной матрицы плотности [32, 33]; разбиение на фрагменты: 1 — внутреннее 16-членное кольцо, 2 — аннелированные бензольные (diaзепиновые) кольца (включая атомы C_b), 3 — фенильные кольца.

связать с усилением роли канала безызлучательной дезактивации $S_{1,2} \rightsquigarrow S_0$ у Mg- и Zn-комплексов тетра(1,4-дiazеино)порфиразинов по сравнению с Mg- и Zn-комплексами фталоцианина, как отмечено выше.

Обратимся к интерпретации электронного спектра поглощения в коротковолновой области. Следует принять во внимание в первую очередь только два наиболее интенсивных перехода. В этом случае расчеты INDO/Sm неплохо передают главные особенности экспериментального спектра. Интенсивное бесструктурное поглощение при $\lambda = 330\text{—}430$ нм у MgPAPz₄Ph'₈ и ZnPAPz₄Ph'₈ (рис. 2 и 3) с двумя максимумами при ~400 нм (25000 см⁻¹) и ~350 нм (29000 см⁻¹) можно сопоставить с двумя электронными переходами, рассчитанная энергия которых 24100 и 31500 см⁻¹. Кроме того, заметное поглощение на длинноволновой стороне полосы Core при ~430—440 нм (23000 см⁻¹) хорошо соответствует переходу с расчетной энергией 23800 см⁻¹.

Следует отметить, что для MgPADz₄Ph₈, как и для MgPc [19], характерна высокая плотность электронных состояний в диапазоне 25000—40000 см⁻¹, что указывает на необходимость учета неадиабатической электронно-колебательной связи при детальной интерпретации спектра.

Заключение. Для Mg- и Zn-комплексов замещенного тетра(1,4-дiazеино)порфиразина MPADz₄Ph'₈ в ДМФА при 293 и 77 К измерены спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции, а также спектры возбуждения флуоресценции. Показано, что полоса поглощения Q(0—0) MgPADz₄Ph'₈ и ZnPADz₄Ph'₈ не имеет признаков расщепления, т. е. соответствует мономерной форме. Из данных спектров флуоресценции и фосфоресценции определен синглет-триплетный интервал: $\Delta E_{ST} = 4700$ см⁻¹ (Mg-комплекс) и $\Delta E_{ST} = 4800$ см⁻¹ (Zn-комплекс), который заметно меньше, чем у металлофталоцианинов MPc ($\Delta E_{ST} = 5500$ см⁻¹). Измерены квантовый выход и длительность флуоресценции, рассчитаны константа скорости излучательного перехода $S_{1,2} \rightarrow S_0$ и суммарная константа скорости безызлучательной дезактивации состояния $S_{1,2}$; оценена константа скорости внутренней конверсии. Методом теории функционала плотности DFT PBE/TZVP выполнены расчеты геометрии конформеров MgPADz₄Ph₈. Найдено, что конформер симметрии S_{4v} (D_{2d}) имеет наименьшую энергию. Рассчитанная геометрия дифенилдиазеинового фрагмента хорошо согласуется с рентгеноструктурными данными. Показано, что неплоскостная структура diaзепинового кольца индуцирует небольшие, но заметные неплоскостные искажения в центральной, порфиразиновой части молекулы MgPADz₄Ph₈. Это может быть связано со стоковым сдвигом, который при комнатной температуре составляет 400 см⁻¹ у Mg-комплекса и 350 см⁻¹ у Zn-комплекса, что значительно больше, чем у металлофталоцианинов (~50 см⁻¹). Расчеты INDO/Sm возбужденных электронных состояний MgPADz₄Ph₈ в видимом диапазоне дают результаты, хорошо соответствующие экспериментальным данным: энергия Q-состояния 14800 см⁻¹ для MgPAPz₄Ph'₈ и ZnPAPz₄Ph'₈, в то время как расчетная 15200 см⁻¹. В УФ области два главных максимума широкой полосы поглощения Core при ~29000 и ~25000 см⁻¹ и длинноволновое плечо при ~23000 см⁻¹ соотносены с двумя интенсивными переходами с энергиями 31500 и 24100 см⁻¹ и более слабым переходом с энергией 23800 см⁻¹.

- [1] M. P. Donzello, C. Ercolani, P. A. Stuzhin, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli. Eur. J. Inorg. Chem., **2** (1999) 2075—2084
- [2] M. P. Donzello, D. Dini, G. D'Arcangelo, C. Ercolani, R. Zhan, Z. Ou, P. A. Stuzhin, K. M. Kadish. J. Am. Chem. Soc., **125** (2003) 14190—14204
- [3] V. A. Chebanov, S. M. Desenko, O. V. Shishkin, N. N. Kolos, S. A. Komykhov, V. D. Orlov, H. Meier. J. Heterocycl. Chem., **40** (2003) 25—28
- [4] M. P. Donzello, C. Ercolani, L. Mannina, E. Viola, A. Bubnova, O. G. Khelevina, P. A. Stuzhin. Austral. J. Chem., **61** (2008) 262—272
- [5] В. Н. Кньюкшто, В. А. Кузьмицкий, Е. А. Борисевич, Д. И. Волкович, А. С. Бубнова, П. А. Стужин, К. Н. Соловьев. Журн. прикл. спектр., **76**, № 3 (2009) 365—375 [V. N. Knyukshto, V. A. Kuzmitsky, E. A. Borisevich, D. I. Volkovich, A. S. Bubnova, P. A. Stuzhin, K. N. Solovyov. J. Appl. Spectr., **76** (2009) 341—351]
- [6] P. A. Tarakanov, M. P. Donzello, O. I. Koifman, P. A. Stuzhin. Макрогетероциклы/Macroheterocycles, **4** (2011) 177—183
- [7] P. A. Tarakanov, E. N. Tarakanova, P. V. Dorovatovskii, Y. V. Zubavichus, V. N. Khrustalev, S. A. Trashin, K. De Wael, M. E. Neganova, D. V. Mischenko, J. L. Sessler, P. A. Stuzhin, V. E. Pushkarev, L. G. Tomilova. Dalton Trans., **47** (2018) 14169—14173

- [8] Э. И. Зенькевич, Е. И. Сагун, В. Н. Кнюкшто, А. М. Шульга, А. Ф. Миронов, О. А. Ефремова, Р. Боннетт, М. Кассем. Журн. прикл. спект., **63**, № 4 (1996) 599—612 [E. I. Zen'kevich, E. I. Sagun, V. N. Knyukshto, A. M. Shul'ga, A. F. Mironov, O. A. Efremova, R. Bonnett, M. Kassem. J. Appl. Spectr., **63** (1996) 502—513]
- [9] Г. Д. Егорова, В. Н. Кнюкшто, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. Опт. и спект., **48** (1980) 1101—1109
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., **77** (1996) 3865—3868
- [11] D. N. Laikov. Chem. Phys. Lett., **281** (1997) 151—156
- [12] Л. Л. Гладков, В. В. Громак, В. К. Константинова. Журн. прикл. спект., **74**, № 3 (2007) 296—299 [L. L. Gladkov, V. V. Gromak, V. K. Konstantinova. J. Appl. Spectr., **74** (2007) 328—333]
- [13] Д. И. Волкович, Л. Л. Гладков, В. А. Кузьмицкий, К. Н. Соловьев. Журн. прикл. спект., **78**, № 2 (2011) 171—180 [D. I. Volkovich, L. L. Gladkov, V. A. Kuzmitsky, K. N. Solovyov. J. Appl. Spectr., **78** (2011) 155—164]
- [14] В. Н. Кнюкшто, Д. И. Волкович, Л. Л. Гладков, В. А. Кузьмицкий, А. Ул-Нагве, И. А. Попкова, П. А. Стужин, К. Н. Соловьев. Опт. и спект., **113** (2012) 501—517
- [15] Л. Л. Гладков, В. В. Громак. Журн. прикл. спект., **79**, № 6 (2012) 862—867 [L. L. Gladkov, V. V. Gromak. J. Appl. Spectr., **79** (2012) 854—860]
- [16] П. П. Першукевич, Д. И. Волкович, Л. Л. Гладков, С. В. Дудкин, А. П. Ступак, В. А. Кузьмицкий, Е. А. Макарова, К. Н. Соловьев. Опт. и спект., **117** (2014) 743—761
- [17] Д. И. Волкович, П. П. Першукевич, Л. Л. Гладков, С. В. Дудкин, В. А. Кузьмицкий, Е. А. Макарова, К. Н. Соловьев. Влияние аннелирования бензольных колец на фотофизику и электронную структуру молекул тетраазахлоринов, препринт № 750 Ин-та физики им. Б. И. Степанова, Минск (2015)
- [18] П. П. Першукевич, Д. И. Волкович, Л. Л. Гладков, С. В. Дудкин, В. А. Кузьмицкий, Е. А. Макарова, К. Н. Соловьев. Опт. и спект., **123** (2017) 518—535
- [19] В. А. Кузьмицкий, Д. И. Волкович, Л. Л. Гладков, К. Н. Соловьев. Журн. прикл. спект., **85**, № 5 (2018) 723—734 [V. A. Kuzmitsky, D. I. Volkovich, L. L. Gladkov, K. N. Solovyov. J. Appl. Spectr., **85** (2018) 829—839]
- [20] В. А. Кузьмицкий, Д. И. Волкович. Журн. прикл. спект., **75**, № 1 (2008) 28—35 [V. A. Kuzmitsky, D. I. Valkovich. J. Appl. Spectr., **75** (2008) 27—35]
- [21] Д. И. Волкович, В. А. Кузьмицкий, П. А. Стужин. Журн. прикл. спект., **75**, № 5 (2008) 606—622 [D. I. Valkovich, V. A. Kuzmitsky, P. A. Stuzhin. J. Appl. Spectr., **75** (2008) 621—636]
- [22] K. N. Solovyov, P. A. Stuzhin, V. A. Kuzmitsky, D. I. Volkovich, V. N. Knyukshto, E. A. Borisevich, A. Ul-Naqee. Макрогетероциклы/Macroheterocycles, **3** (2010) 51—62
- [23] R. K. Chaudhuri, K. F. Freed, S. Chattopadhyay, U. S. Mahapatra. J. Chem. Phys., **135** (2011) 084118-1—084118-10
- [24] Электронные спектры фталоцианинов и родственных соединений. Каталог, под ред. Е. А. Лукьянца, Черкассы, НИИТЭХИМ (1989)
- [25] P. S. Vincett, E. M. Voigt, K. E. Rieckhoff. J. Chem. Phys., **55** (1971) 4131—4140
- [26] A. T. Gradyushko, A. N. Sevchenko, K. N. Solovyov, M. P. Tsvirko. Photochem. Photobiol., **11** (1970) 387—400
- [27] А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика, Москва, Мир (1976) 129
- [28] E. G. Cox, G. A. Jeffrey. Proc. Roy. Soc. A, **207** (1951) 110—121
- [29] A. Lofthus. Mol. Phys., **2** (1959) 367—371
- [30] M. O. Senge. In: The Porphyrin Handbook, 1st ed., Eds. K. Kadish, K. Smith, R. Guilard, **1** (1999) 239—346
- [31] V. A. Kuzmitsky, V. N. Knyukshto, V. I. Gael, G. D. Egorova, K. N. Solovyov. Funct. Mater., **7** (2000) 646—651
- [32] В. А. Кузьмицкий. Исследование возбужденных электронных состояний димеров металлопорфина методом ССП МО ЛКАО, препринт № 186 Ин-та физики АН БССР, Минск (1979)
- [33] А. В. Лузанов. Успехи химии, **49** (1980) 2086—2117