

ФИЗИКА

УДК 535.34/37:547.979.733

П. П. ПЕРШУКЕВИЧ¹, Е. А. МАКАРОВА², Д. И. ВОЛКОВИЧ¹,
член-корреспондент К. Н. СОЛОВЬЁВ¹

**ВЛИЯНИЕ ТЕТРАФЕНИЛЗАМЕЩЕНИЯ НА ФОТОФИЗИКУ
МОЛЕКУЛ ТЕТРААЗАПОРФИНА И ТЕТРААЗАХЛОРИНА**

¹Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь
p.persh@ifanbel.bas-net.by; valkovich_d@yahoo.com; solovyov@imaph.bas-net.by

²Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей, Москва, Россия
ea_makarova22@yahoo.com

Измерены спектрально-люминесцентные характеристики тетрафенилтетраазпорфина и замещенного тетрафенилтетраазхлорина, нового потенциального поглотителя и излучателя для ближней ИК области, в растворах при 293 и 77 К, а также значения квантовых выходов флуоресценции и генерации синглетного кислорода. Показано, что изменения энергии возбужденных электронных состояний при переходе от тетрафенилзамещенных соединений к октафенилзамещенным незначительны. На основе выполненных квантово-химических расчетов дано объяснение этого свойства. Найдено, что в результате тетрафенилзамещения для тетраазпорфина значения квантовых выходов флуоресценции и образования синглетного кислорода снижаются, а для тетраазхлорина, наоборот, повышаются.

Ключевые слова: тетрафенилтетраазхлорин, тетрафенилтетраазпорфин, спектр поглощения, флуоресценция, поляризационный спектр, синглетный кислород.

P. P. PERSHUKEVICH¹, E. A. MAKAROVA², D. I. VOLKOVICH¹, K. N. SOLOVYOV¹

**INFLUENCE OF TETRAPHENYL SUBSTITUTION ON PHOTOPHYSICS OF TETRAAZAPORPHIN
AND TETRAAZACHLORIN MOLECULES**

¹B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
p.persh@ifanbel.bas-net.by; valkovich_d@yahoo.com; solovyov@imaph.bas-net.by

²Organic Intermediates and Dyes Institute, Moscow, Russia
ea_makarova22@yahoo.com

We have measured the spectral-luminescent characteristics of tetraphenyltetraazaporphin and a substituted tetraphenyltetraazachlorin, a new potential absorber and emitter for the near IR region, in solutions at 293 and 77 K as well as the quantum yields of fluorescence and singlet oxygen generation. It has been shown that the changes in the excited electronic states energy in passing from tetraphenyl substituted to octaphenyl substituted compounds are not minor. Based on performed quantum-chemical calculation, an explanation of this property is given. It has been found that, for tetraazaporphin, the tetraphenyl substitution results in decreasing the quantum yields of fluorescence and singlet oxygen generation whereas, for tetraazachlorin, on the contrary, tetraphenyl substitution results in the rise of their values.

Keywords: tetraphenyltetraazachlorin, tetraphenyltetraazaporphin, absorption spectra, fluorescence, polarization spectrum, singlet oxygen.

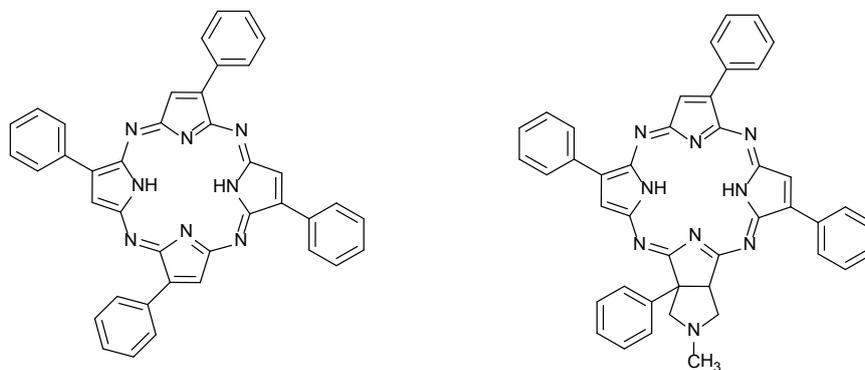
Введение. Присоединение фенильных групп к тетрапиррольному макроциклу, так же как и азамещение, бензозамещение и гидрирование пиррольных колец, является фактором, существенно влияющим на электронные состояния молекул и определяемые ими характеристики вещества, в частности, электронные спектры и энергетику фотофизических процессов. Различные сочетания таких факторов позволяют управлять физико-химическими свойствами молекул типа хлорофилла и фталоцианина.

Начиная с 1999 г. [1] в НИОПИК (г. Москва, Россия) проводятся работы по синтезу и исследованию гидропроизводных тетраазпорфина (порфиразина, H₂ТАП), являющихся тетраазааналогами хлорина и бактериохлорина (H₂ТАХ и H₂ТАБХ) – см. обзоры [2; 3]. Нашей научной группой выполнен ряд работ по изучению связи фотофизики молекул данного класса с их строением.

Сводка ссылок на эти работы дана в недавних публикациях [4; 5]. В соответствии со сказанным выше представляло интерес распространить сложившиеся подходы на фенилзамещенные аналоги H_2TAX .

В работе нашей группы [5] подробно исследована фотофизика молекул производных с двумя фенильными группами, присоединенными к каждому негидрированному пиррольному кольцу. Характеристики негидрированного аналога этих соединений, октафенилпорфиразина (H_2Ph_8TAP), изучались в ряде работ, в частности, в недавней [6]. Однако вопросы взаимодействия сопряженных систем макроцикла и фенильных колец в возбужденных электронных состояниях остаются нерешенными. К тому же интересно, почему у углеродного аналога H_2Ph_8TAP – октафенилпорфина (H_2Ph_8P) – влияние фенильных колец на спектр поглощения относительно порфина (H_2P) значительно слабее [7]. Для более глубокого выяснения природы влияния фенилзамещения на свойства молекул порфиразинов представляется необходимым изучение соединений, макроцикл которых содержит монофенилзамещенные пиррольные кольца.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального определения спектрально-люминесцентных характеристик таких соединений, нового производного H_2TAX – N-метилпирролидинотетрафенилтетраазахлорина ($H_2Ph_4TAX^{mp}$, индекс «mp» обозначает N-метилпирролидин) и тетрафенилтетраазапорфина (H_2Ph_4TAP) – при 293 и 77 К в растворах. Структурные формулы исследованных соединений представлены на схеме. Строение $H_2Ph_4TAX^{mp}$ подобно строению $H_2Ph_8TAX^{mp}$ – одного из объектов, исследованных в работе [5].



Структурные формулы H_2Ph_4TAP и $H_2Ph_4TAX^{mp}$

Материалы и методы исследований. Безметалльный H_2Ph_4TAP получен по ранее описанной методике [8] при обработке трифторуксусной кислотой магниевого комплекса, который синтезирован взаимодействием бутилата магния с Z-1,2-дицианофенилэтиленом по аналогии с известным методом Линстеда [9; 10]. Теоретически тетрафенилтетраазапорфин может образовываться в виде смеси четырех структурных изомеров в зависимости от положения фенильных заместителей, однако разделение изомеров не проводилось. $H_2Ph_4TAX^{mp}$ получен реакцией 1,3-циклоприсоединения H_2Ph_4TAP с азометинилидом, генерируемым *in situ* из N-метилглицина и параформа, в o-дихлорбензоле при 150 °С в инертной атмосфере в течение 1,5 ч [11].

Методика измерений подробно описана в [5]. В качестве растворителей использовались 2-метилтетрагидрофуран (МТГФ), образующий прозрачное стекло при замораживании, и толуол.

Результаты и их обсуждение. Результаты экспериментов представлены на рис. 1–4 и в таблице. В целях сравнения в таблицу включены данные наших работ: [4] по H_2TAX и [5] по $H_2Ph_8TAX^{mp}$, $H_2Ph_6TAX^{tm}$ (индекс «tm» обозначает тетраметил) и H_2TAP .

На рис. 1 показаны спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции (СВФ) $H_2Ph_4TAX^{mp}$ в МТГФ (а) и толуоле (б). Они аналогичны характеристикам других тетраазахлоринов. Сопоставление спектров поглощения и СВФ с учетом данных рис. 2 выявляет в $H_2Ph_4TAX^{mp}$ небольшую примесь H_2Ph_4TAP . Из рис. 1 видно, что спектры поглощения и флуоресценции $H_2Ph_4TAX^{mp}$ слабо зависят от природы растворителя.

Фотофизические характеристики гидропорфиринов

Вещество	Растворитель	T, K	$\lambda_{Q_1}, \lambda_{Q_2}, nm$	λ_{F}, nm	$\Phi_F, \%$	$\Phi_A, \%$
$H_2Ph_4TAX^{mp}$	МТГФ	293	712, 547	728	4,0	14
		77	713, 553	721	–	–
	толуол	293	716, 549	732	16,0	67
		77	716, 549	732	16,0	67
$H_2Ph_8TAX^{mp}$ [5]	МТГФ	293	720, 555,5	737	7,0	62
		77	726, 559	728	–	–
	толуол	293	723, 558	743	10,5	65
		77	723, 558	743	10,5	65
$H_2Ph_6TAX^{tm}$ [5]	МТГФ	293	725, 555,5	748	11,3	49
		77	731, 557	732	–	–
	толуол	293	729, 558	751	14,6	58
		77	729, 558	751	14,6	58
H_2TAX [4]	МТГФ	293	673, 516	682	2,1	12
		77	672,5, 516,5	676	–	–
H_2Ph_4TAP	МТГФ	293	658, 595	667	1,8	11
		77	661, 599	663	–	–
	толуол	293	661, 597	672	4,8	27
		77	661, 597	672	4,8	27
H_2TAP [5]	МТГФ	293	612, 539,5	618	5,8	–
		77	611, 541	613	–	–
	толуол	293	616,5, 543	623	17,4	47
		77	616,5, 543	623	17,4	47

Сравнение спектров поглощения $H_2Ph_4TAX^{mp}$ и $H_2Ph_8TAX^{mp}$ (из работы [5]) в МТГФ показывает, что положение полос поглощения мало изменяется при переходе от тетрафенилпроизводного к октафенилпроизводному. Обычно в спектроскопии тетрапирролов длинноволновая полоса поглощения обозначается Q_x при наличии симметрии D_{2h} или C_{2v} (электронный переход поляризован по линии NH–NH, выбранной за ось x , см., напр., [5]), или Q_1 в общем случае. Присоединение к молекуле $H_2Ph_4TAX^{mp}$ четырех дополнительных фенильных групп сдвигает полосу $Q_1(0-0)$ батохромно всего на 8 нм (160 см^{-1}), а полосу $Q_2(0-0)$ – на 8,5 нм (280 см^{-1}). В области полосы Soret, или ее аналога, у $H_2Ph_8TAX^{mp}$ наблюдаются два максимума при 340 и 370 нм, а у $H_2Ph_4TAX^{mp}$ – асимметричная полоса с максимумом при 360 нм и «плечом» при ~330 нм, сдвиг от «тетра» к «окта» также батохромный на 10 нм (750 см^{-1}). Введение четырех дополнительных фенилов влияет более заметно на интенсивность полос – относительная интенсивность $Q_1(0-0)$ полосы возрастает. Если рассматривать спектральные сдвиги относительно незамещенного H_2TAX , то естественно, из приведенных данных следует, что сдвиги относительно исходного спектра H_2TAX велики, а различия между ними у $H_2Ph_4TAX^{mp}$ и $H_2Ph_8TAX^{mp}$ незначительны.

Спектры флуоресценции на рис. 1 (кривая 3) имеют вид, типичный для H_2TAX и его производных: в длинноволновой части отсутствует колебательная структура, что приводит к наруше-

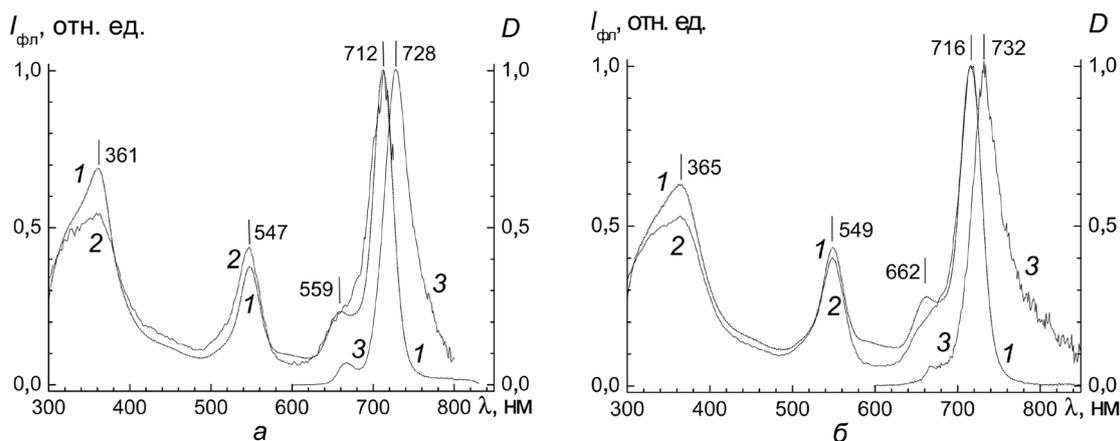


Рис. 1. Спектры поглощения (1), спектры возбуждения флуоресценции (2) и спектры флуоресценции (3) $H_2Ph_4TAX^{mp}$ в МТГФ (а) и толуоле (б) при 293 К; длина волны регистрации $\lambda_{рег} = 730\text{ нм}$ (2), длина волны возбуждающего света $\lambda_{возб} = 545\text{ нм}$ (3)

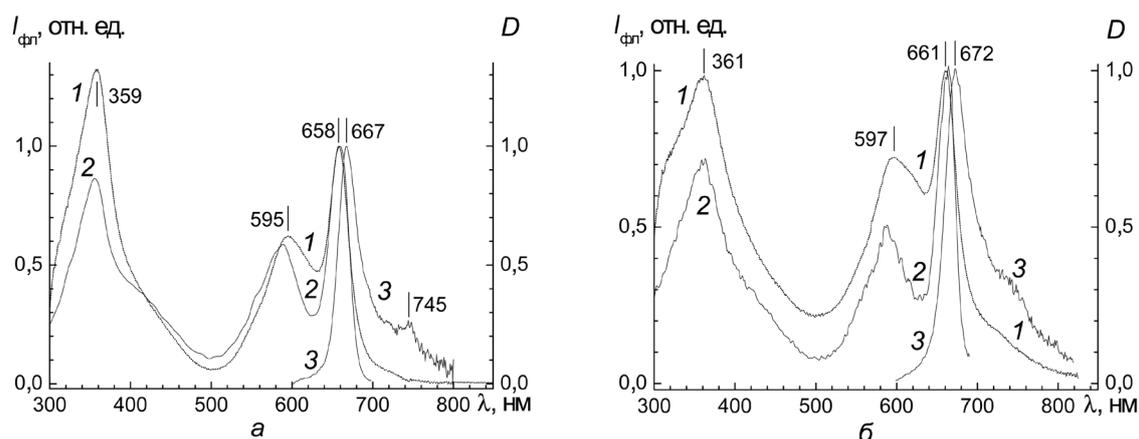


Рис. 2. Спектры поглощения (1), спектры возбуждения флуоресценции (2) и спектры флуоресценции (3) H_2Ph_4TAP в МТГФ (а) и толуоле (б) при 293 К; $\lambda_{пер} = 670$ нм (2), $\lambda_{возб} = 580$ нм (3)

нию правила зеркальной симметрии Лёвшина. Мы объясняем такие факты перестройкой молекул тетраазахлоринов в возбужденном электронном состоянии S_1 .

На рис. 2 приведены результаты измерений для H_2Ph_4TAP . Спектры поглощения этого соединения в обоих растворителях несколько отличаются от СВФ. Это можно объяснить частичным образованием ассоциированных форм, а также наличием примесей. В этих условиях СВФ лучше характеризуют мономерные молекулы, чем спектр поглощения. Вместе с тем положение главных максимумов в них одинаковое. СВФ H_2Ph_4TAP имеет сходство со спектром поглощения H_2TAP , но как бы сдвинут в длинноволновую сторону. В то же время полосе $Q_y(0-0)$ H_2TAP , уширенной несильно по сравнению с полосой $Q_x(0-0)$, соответствует довольно широкая полоса с максимумом при 595 нм (МТГФ). Подобные «конгломераты» полос отмечены нами в спектрах поглощения трибензотетраазахлоринов и объяснены перемешиванием второго электронного состояния S_2 с вибранными состояниями подходящей симметрии, принадлежащими электронному состоянию S_1 , по типу сложного вибранный аналога резонанса Ферми [12].

Сравнение со спектром поглощения незамещенного H_2TAP в МТГФ [5] показывает, что полоса $Q_1(0-0)$ смещена батохромно на 46 нм (1140 см^{-1}), главная компонента 2-го электронного перехода – на 55 нм (1730 см^{-1}), а полоса Соре смещена на 30 нм ($\sim 2500\text{ см}^{-1}$). В результате большего понижения уровня Q_2 интервал Q_2-Q_1 уменьшается от 2200 до 1620 см^{-1} . Аналогичная тенденция в смещении полос наблюдается для спектров поглощения $H_2Ph_4TAX^{mp}$. Сопоставление со спектром поглощения незамещенного H_2TAX в МТГФ [4] показывает, что полоса $Q_1(0-0)$ смещена батохромно на 39 нм, главная компонента 2-го электронного перехода – на 31 нм, а полоса Соре – приблизительно на 30 нм. Как отмечено в работе [6], батохромные сдвиги полос Q_x и Q_y при фенилзамещении обусловлены дестабилизацией верхней заполненной МО типа a_u в результате электронодонорного воздействия фенильных групп. При отсутствии фенильных групп полоса Соре менее уширена, имеются два максимума при 328 и 342 нм и заметна слабая полоса около 400 нм [4]. В целом можно сказать, что подобие спектров незамещенного и тетрафенилзамещенного соединения имеет место и оно несколько больше для H_2TAX , чем для H_2TAP .

Наконец, следует сопоставить спектр H_2Ph_4TAP в толуоле со спектром поглощения H_2Ph_8TAP в том же растворителе [6]. Если рассматривать структуру H_2Ph_8TAP как результат присоединения еще четырех фенильных групп, то такое присоединение приводит к батохромному сдвигу полосы $Q_1(0-0)$ всего на 7 нм (160 см^{-1}), Q_2 на 6 нм (170 см^{-1}), полосы Соре – на 10 нм (750 см^{-1}); интервал Q_2-Q_1 практически тот же. В данном случае, так же, как и для хлоринов, влияние дополнительных четырех фенилов на электронный спектр поглощения незначительно. По-видимому, в обоих случаях расширение сопряженной системы при увеличении числа присоединенных фенильных колец компенсируется ослаблением эффекта сопряжения. Сопряжение π -электронных систем фенильных колец и макроцикла уменьшается вследствие увеличения значений углов между их плоскостями. Как следует из результатов выполненных квантово-химиче-

ских расчетов, углы наклона этих колец к плоскости макроцикла, равные 26–28° для тетрафенилзамещенных соединений, увеличиваются до 45° у октафенилзамещенных.

На рис. 3 и 4 представлены результаты измерений для замороженных растворов в МТГФ при 77 К. Понижение температуры не приводит к существенному изменению в СВФ, не считая некоторого сужения полос. В середине полосы Core $H_2Ph_4TAX^{mp}$ (рис. 3) появляется неглубокий минимум около 340 нм. Диффузное поглощение H_2Ph_4TAP (рис. 4) в области 400–460 нм при 77 К становится интенсивнее, что имеет аналогию в спектре поглощения H_2TAP [13].

Спектр флуоресценции H_2Ph_4TAP в МТГФ при 293 К (рис. 2, а) имеет обычную для порфиринов колебательную структуру, которая лучше проявляется при 77 К (рис. 4). В данном случае правило Лёвшина нарушается по иной причине, чем у тетраазахлоринов; а именно, в связи с малостью интервала Q_2-Q_1 и значительной шириной Q_2 «конгломерата». В спектре флуоресценции в толуоле при 293 К заметно наложение ассоциированной формы (рис. 2, б).

Измерены низкотемпературные поляризационные спектры флуоресценции, т. е. зависимости степени поляризации флуоресценции P от длины волны возбуждающего света $\lambda_{возб}$ (кривые 3 на рис. 3 и 4). Поляризационный спектр $H_2Ph_4TAX^{mp}$ (рис. 3, кривая 3) имеет характерный для тетраазахлоринов вид: высокие положительные значения P в области 1-го электронного перехода, далее, с уменьшением $\lambda_{возб}$, переход в область отрицательных значений P с минимумом P в максимуме полосы поглощения Q_2 (0–0), что подтверждает ее интерпретацию, рост P до близких к 0 значений, понижение до $-0,02$ при 360 нм и рост до 0,16 при 315 нм. Минимальное значение $P = -0,22$ при 553 нм достаточно близко к предельному значению $P = -1/3$ для взаимно перпендикулярных осцилляторов поглощения и испускания, чтобы утверждать, что переход $G \rightarrow Q_1$ поляризован перпендикулярно переходу $G \rightarrow Q_2$. Можно полагать, что возмущение, вносимое в сопряженную систему связей гидрированием пиррольного кольца, сильнее действия фенильных заместителей и симметрия сопряженной системы близка к C_{2v} . В этом случае, как следует из квантово-химических расчетов для $H_2Ph_6TAX^{tm}$ [5] переход $G \rightarrow Q_1$ поляризован по оси NH–NH (ось x), а переход $G \rightarrow Q_2$ поляризован по оси y (C_{2v}). В области полосы Core длинноволновая компонента поляризована преимущественно по y , коротковолновая – по x . Необходимо отметить, что число электронных переходов, проявляющихся здесь, согласно расчетам, не два, а значительно больше.

Из рис. 4 видно, что поляризационный спектр H_2Ph_4TAP (кривая 3) как бы сглажен. В частности, максимуму полосы Q_2 («конгломерата») соответствует минимальное значение $P = -0,08$, тоже отрицательное, но значительно меньшее по абсолютной величине, чем $-0,22$. Это должно быть обусловлено отличием угла между моментами переходов $G \rightarrow Q_1$ и $G \rightarrow Q_2$ от $\pi/2$. В соответствии со сказанным выше при отсутствии гидрированного пиррольного кольца нельзя ожидать приближенной взаимоперпендикулярности моментов этих переходов. К тому же при наличии в растворе нескольких структурных изомеров вклады отдельных изомеров будут усредняться.

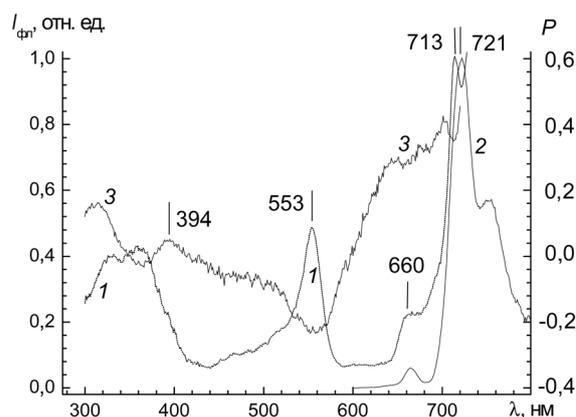


Рис. 3. Спектры раствора $H_2Ph_4TAX^{mp}$ в МТГФ при 77 К: 1 – спектр возбуждения флуоресценции ($\lambda_{пер} = 725$ нм); 2 – спектр флуоресценции ($\lambda_{возб} = 545$ нм); 3 – поляризационный спектр флуоресценции ($\lambda_{пер} = 725$ нм)

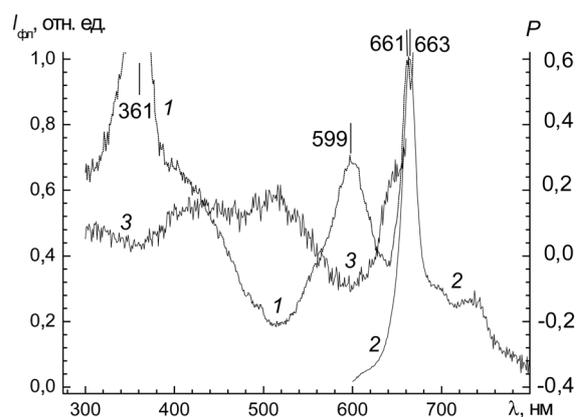


Рис. 4. Спектры раствора H_2Ph_4TAP в МТГФ при 77 К: 1 – спектр возбуждения флуоресценции ($\lambda_{пер} = 670$ нм); 2 – спектр флуоресценции ($\lambda_{возб} = 580$ нм); 3 – поляризационный спектр флуоресценции ($\lambda_{пер} = 670$ нм)

При комнатной температуре измерены квантовые выходы флуоресценции (ϕ_F) исследованных растворов. В МТГФ у незамещенного $H_2TAП$ ϕ_F выше, чем у тетрафенилзамещенного ($H_2Ph_4TAП$). Для H_2TAX и его аналогов [4], наоборот, ϕ_F ниже, чем у H_2Ph_4TAX . Значения ϕ_F зависят также от растворителя (таблица) – в толуоле ϕ_F выше, чем в МТГФ. Следует обратить внимание на то, что спектр флуоресценции $H_2Ph_4TAX^{mp}$ расположен в ближней ИК области спектра (0–0 полоса при $\lambda_F = 732$ нм), представляющей в настоящее время значительный интерес для исследователей в области молекулярной люминесценции. Значение $\phi_F = 16\%$ у него достаточно высокое для поиска практических применений.

С целью оценки исследуемых соединений в качестве фотосенсибилизаторов образования синглетного кислорода нами были определены квантовые выходы фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода (ϕ_Δ). При измерениях квантового выхода генерации синглетного кислорода ϕ_Δ в качестве эталона использовался платиновый комплекс трибензотетраазахлорина в толуоле ($\phi_\Delta^{эт} \approx 68\%$) [14]. Основные результаты измерений приведены в таблице, в которой они сопоставлены с фотофизическими характеристиками гидропорфиразинов, полученными в работах [4; 5], в том числе $H_2Ph_8TAX^{mp}$ и $H_2Ph_6TAX^{tm}$, в молекулах которых к каждому негидрированному пиррольному кольцу присоединены по два фенила.

Из таблицы следует, что в результате тетрафенилзамещения для тетраазапорфина значения квантовых выходов флуоресценции и образования синглетного кислорода снижаются, а для тетраазахлорина, наоборот, повышаются и превышают значения, полученные авторами ранее для $H_2Ph_8TAX^{mp}$ и $H_2Ph_6TAX^{tm}$ [5]. Кроме того, ϕ_Δ значительно ниже для растворов в МТГФ, чем для растворов в толуоле. Так, при переходе от МТГФ к толуолу для $H_2Ph_4TAП$ значения ϕ_Δ возрастают соответственно от 11 до 27%, для $H_2Ph_4TAX^{mp}$ – от 14 до 67%.

Для $H_2Ph_8TAX^{mp}$ и $H_2Ph_6TAX^{tm}$ такие сильные различия не наблюдаются [5]. Интересно, что для $H_2Ph_4TAX^{mp}$ и $H_2Ph_8TAX^{mp}$ в толуоле (инертном, малополярном растворителе) значения ϕ_Δ близки к 70%. По-видимому, в обоих случаях взаимодействие сопряженных систем тетраазахлоринового макроцикла и фенилов одинаково влияет на вероятность интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_1$.

Заключение. Изучено влияние монофенилзамещения в пиррольных кольцах макроцикла тетраазахлорина на спектры поглощения и флуоресценции, низкотемпературные поляризационные спектры, квантовые выходы флуоресценции и генерации синглетного кислорода. Параллельно исследован негидрированный аналог – тетрафенилтетраазапорфин. Сравнение с данными для соединений с дифенилзамещенными пиррольными кольцами [5; 6] показало, что присоединение второго фенила слабо влияет на положение полос Q_1 и Q_2 (небольшие батохромные сдвиги) и несколько больше – на полосу $Sore$. Эти факты объяснены на основе выполненных квантово-химических расчетов тем, что расширение сопряженной системы при присоединении второго фенила компенсируется ослаблением эффекта сопряжения вследствие увеличения двугранных углов между плоскостями макроцикла и фенила. Квантовый выход флуоресценции у $H_2Ph_4TAX^{mp}$ в толуоле (16%) значительно выше, чем у незамещенного H_2TAX и несколько выше, чем у $H_2Ph_8TAX^{mp}$, а значения ϕ_Δ у обоих фенилзамещенных одинаковы и довольно велики (около 70%). Эти соединения могут найти практическое применение как поглотители и излучатели для ближней ИК области (710–750 нм).

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф13-087).

Список использованной литературы

1. Макарова, Е. А. Фталоцианины и родственные соединения XXXVI. Синтез тетраазахлорина и тетраазапорфина из сукцинонитрила / Е. А. Макарова, Г. В. Королева, Е. А. Лукьянец // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69, № 8. – С. 1356–1361.
2. Макарова, Е. А. Синтез и некоторые свойства гидрированных производных тетраазапорфина / Е. А. Макарова, Е. А. Лукьянец // Успехи химии порфиринов. – СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2007. – Т. 5. – С. 28–47.
3. Makarova, E. A. Design and synthesis of tetraazachlorins, tetraazabacteriochlorins, and tetraazaisobacteriochlorins / E. A. Makarova, E. A. Lukyanets // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 2009. – Vol. 13, N 2. – P. 188–202.
4. Спектрально-люминесцентные свойства норборнено-замещенного тетраазахлорина и его металлокомплексов / М. В. Бельков [и др.] // Журн. прикл. спектр. – 2010. – Т. 77, № 2. – С. 230–240.

5. Флуоресценция и электронная структура молекул фенилзамещенных тетраазахлоринов / П. П. Першукевич [и др.] // *Опт. и спектр.* – 2014. – Т. 117, № 5. – С. 743–761.
6. Porphyrazines with Annulated Chalcogen-Containing Heterocycle: Study of Spectral-Luminescent Properties and Quantum-Chemical Calculations of the Excited Electronic States / K. N. Solovyov [et al.] // *Макрогетероциклы/Macroheterocycles.* – 2010. – Т. 3, № 1. – С. 51–62.
7. *Friedman, M.* Octaarylporphyrins / *M. Friedman* // *J. Org. Chem.* – 1965. – Vol. 30, N 3. – P. 859–863.
8. Синтез и спектральные свойства комплексов железа с тетрафенилтетраазапорфином / П. А. Стужин [и др.] // *Коорд. химия.* – 1994. – Т. 20, № 6. – С. 444–448.
9. *Linstead, R. P.* Conjugated macrocycles. Part XXII. Tetrazaporphin and its metallic derivatives / *R. P. Linstead, M. Whalley* // *J. Chem. Soc.* – 1952. – P. 4839–4846.
10. *Ficken, G. E.* Conjugated macrocycles. Part XXIII. Tetracyclohexeno-tetrazaporphin / *G. E. Ficken, R. P. Linstead* // *J. Chem. Soc.* – 1952. – P. 4846–4854.
11. Тетраазахлорины как фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии: Патент РФ № 2278119 (2004) / С. В. Барканова, Г. И. Быстрицкий, Г. Н. Ворожцов, Т. А. Кармакова, Ю. М. Лужков, Е. А. Лукьянец, Е. А. Макарова, Н. Б. Морозова, Л. В. Умнова, Р. И. Якубовская // *Б. И.* – 2006. – № 17.
12. Влияние аннелирования бензольных колец на фотофизику и электронную структуру молекул тетраазахлоринов / Д. И. Волкович [и др.]. – Минск, 2015. – 37 с. – Препринт № 750 / Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси.
13. Spectral-luminescent and quantum-chemical study of azaporphyrin molecules / *S. S. Dvornikov* [et al.] // *J. Luminescence.* – 1981. – Vol. 23, N 3–4. – P. 373–392.
14. Фосфоресценция палладиевых и платиновых комплексов бензоконденсированных гидропорфиразинов / П. П. Першукевич [и др.] // *Журн. прикл. спектр.* – 2010. – Т. 77, № 6. – С. 852–865.

Поступило в редакцию 12.10.2015