

УДК 535.35:535.37

Эдуард ЗЕНЬКЕВИЧ\*, Андрей ЧЕРНООК\*, Александр ШУЛЬГА\*,  
Евгений САГУН\*, Георгий ГУРИНОВИЧ\*, Александр СТАРУХИН\*,  
Петр ПЕРШУКЕВИЧ\*

## ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫЕ И ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ХИМИЧЕСКИХ ДИМЕРАХ ПОРФИРИНОВ

(Представил К. К. Ребане)

С использованием экспериментальных результатов и теоретических расчетов для ковалентно-связанных димеров порфиринов (этан-биспорфирины и циклодимеры) проанализированы закономерности и возможные механизмы межхромоморфных взаимодействий, а также исследована динамика релаксационных процессов с участием синглетных и триплетных состояний при 4,2—293 К. Показано, что в димерах обоих типов динамика переноса энергии по синглетным уровням при доминирующей роли диполь-дипольных взаимодействий адекватно описывается теорией индуктивного резонанса при расстояниях между центрами макроциклов  $R=1,0$  нм, сравнимых с их размерами. В условиях ослабления диполь-дипольных взаимодействий слабое перекрытие  $\pi$ -электронных макроциклов при  $R=1,23$  нм оказывается достаточным для реализации обменно-резонансного переноса энергии с участием не только  $T$ -состояний (вероятность  $F^{TT}=2 \cdot 10^8$  с<sup>-1</sup>), но и  $S$ -состояний ( $F^{SS} \approx 10^9$  с<sup>-1</sup>).

В последнее десятилетие отмечается возрастающий интерес к изучению химических димеров порфиринов или хлорофиллов, в которых мономерные молекулы ковалентно связаны через насыщенные фрагменты различной структуры либо присоединены к донорам или акцепторам электрона. Это обусловлено тем, что в фотофизике структурно-организованных молекулярных систем, занимающих промежуточное положение между растворами и кристаллами, многие вопросы остаются нерешенными как в теоретическом, так и в экспериментальном аспектах. Кроме того, эти системы находят применение в целом ряде направлений: фотоэнергетика [1, 2], фототерапия рака [3], молекулярная электроника [4], моделирование первичных фотопроцессов, протекающих в природных комплексах хлорофилла *in vivo* [5, 6].

В настоящей работе представлены основные результаты экспериментального и теоретического исследования механизмов межхромоморфных взаимодействий и процессов дезактивации синглетных и триплетных возбужденных состояний при 4,2—293 К в ковалентно-связанных димерах порфиринов двух типов: 1) этан-биспорфирины со связью по мезоположениям и 2) димеры циклопентанпорфиринов с ковалентной связью мономеров по изоциклам. Исследованные соединения были синтезированы в нашей лаборатории (Институт физики АН БССР) и идентифицированы методами ЯМР- и масс-спектроскопии. Особенностью данной работы, наряду с использованием разнообразных спектрально-кинетических экспериментальных методов, является одновременный независимый контроль структурных параметров димеров, что позволило достаточно строго обосновать в ряде случаев механизмы взаимодействий между компонентами и уточнить границы применимости существующих теорий.

Так, методами ЯМР <sup>1</sup>H с использованием структурных моделей Дрейдинга показано, что в этан-биспорфинах реализуется конформа-

\* Институт физики АН БССР. 220 602 Минск, Ленинский пр. 70. БССР.

ционная подвижность порфириновых макроциклов относительно связи между ними с вариацией расстояния между центрами от 0,55 нм для полностью заслоненной до 1,1 нм для полностью заторможенной конформации (см. рис. 1). Из температурной зависимости спектров ЯМР  $^1\text{H}$  димеров следует, что энергетически наиболее выгодной является полностью заторможенная конформация и, соответственно, она должна быть доминирующей в жестких растворах при 77 К [7]. В состав димеров другого типа входит по одной молекуле ОЭПЦ или ОЭПЦ= $\text{CH}_2$ \*\*, имеющих различные и сдвинутые по частотам спектры поглощения и люминесценции (а также их Zn- и Cu-комплексы). С помощью данных ЯМР  $^1\text{H}$  показано, что расстояние между центрами макроциклов в 3 $^1$ , 5 $^1$ -циклодимере и 3 $^1$ , 3 $^1$ -циклодимере составляет 1,23 нм, а плоскости сопряженных  $\pi$ -систем не перекрываются (см. рис. 2). Анализ данных по линейному дихроизму и поляризованной флуоресценции с использованием структурных моделей Дрейдinга позволил обосновать осцилляторную модель циклодимеров и рассчитать углы между взаимодействующими осцилляторами электронных переходов [8].

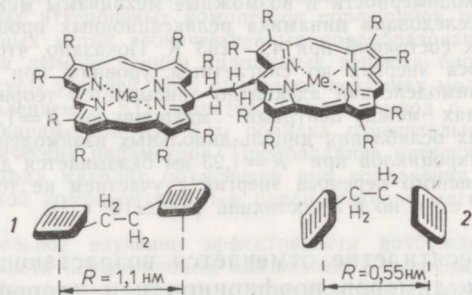


Рис. 1. Структура этан-биспорфиринов и схематическое представление заторможенной (1) и заслоненной (2) конформаций.

Результаты изучения фотофизики димеров свидетельствуют о том, что в структурно-организованных системах промежуточного типа (между растворами и кристаллами) для различных комбинирующих электронно-колебательных состояний реализуются экситонные, обменные и индуктивно-резонансные взаимодействия, а также проявляется ряд специфических эффектов, обусловленных близким и фиксированным расположением хромофоров (обменные  $d-\pi$ -эффекты [1, 7], а также направленная фотоиндуцированная NH-таутомерия при 4,2—77 К [9]).

Сравним вначале общие спектральные эффекты, проявляющиеся в димерах обоих типов, со спектральными эффектами соответствующих мономеров. Полосы поглощения димеров в видимой области ( $Q$ -полосы), а также спектры флуоресценции и фосфоресценции батохромно смещены на 8—13 нм (для этан-биспорфиринов) и на 1—3 нм (для циклодимеров). При этом способность поглощения для  $Q$ -полос димеров в расчете на одну молекулу остается практически такой же, как и у соответствующих мономеров, т. е. отсутствуют эффекты гипохромизма [2, 10]. С учетом конформационной динамики этан-биспорфиринов батохромное смещение электронных спектров димеров можно связать с проявлением обменных взаимодействий  $\pi$ -сопряженных макроциклов в любой из возможных конформаций. Как видно из рис. 2, эти взаимодействия существенно меньше для стереометрии циклодимеров и, соответственно, батохромное смещение для них минимально.

\*\* ОЭПЦ и ОЭПЦ= $\text{CH}_2$  — молекулы октаэтилпорфирина с изоциклическим замещением и различными заместителями на изоцикле.

В полосах Соре димеров, формируемых интенсивными *B*-переходами, наблюдаются деформация и расщепление ( $\Delta E_0 \approx 240-1250 \text{ см}^{-1}$ ), которые особенно четко выражены для металлопроизводных при 77 К [2, 10]. На основании расчетов, выполненных по Фултону—Гоутерману [11] для возможных конформаций этан-биспорфиринов с учетом различной ориентации NH-таутомеров в димерах свободных оснований и двукратного вырождения электронных состояний в металлокомплексах, показано [12], что деформация полос Соре в димерах обусловлена вибронной связью, относящейся к промежуточному случаю, т. е. определяется проявлением экситонных взаимодействий дипольных моментов интенсивных *B*-переходов двух молекул и межмолекулярным электронно-колебательным взаимодействием. Расщепление полос Соре в спектрах поглощения циклодимеров ( $\Delta E_0 \approx 300-900 \text{ см}^{-1}$ ) можно также связать с экситонными взаимодействиями дипольных моментов интенсивных *B*-переходов, однако детальный анализ вибронной связи в этом случае затруднен неэквивалентностью и вырожденным характером переходов для обеих компонент димера в этой области спектра.

Характеристики  $S_1$ - и  $T_1$ -состояний мономеров и химических димеров порфиринов в смеси петролейный эфир — диэтиловый эфир — изопропанол (5:5:2) в отсутствие кислорода

Соединение	$T$ , К	Квант. выход флуоресценции $B$	$\tau_s$ , нс	$\tau_T$ , мс
ОПП-мезо $\text{CH}_3$	293	0,03	10,7	7,6
	77	0,04	15,5	7,6
(ОПП) $_2$	293	0,025	8,2	—
	77	0,034	11,6	5,8
ZnОЭП-мезо $\text{CH}_3$	293	0,015	1,7	—
	77	0,020	2,5	31,4
(ZnОПП) $_2$	293	0,019	1,5	—
	77	0,030	2,5	33,9
CuОЭП-мезо $\text{CH}_3$	293	0,0001	0,0001	—
	77	0,0001	0,0001	0,16
(CuОПП) $_2$	293	0,0001	0,0001	—
	77	0,0001	0,0001	0,13
Cu(ОПП) $_2$	293	0,0006	0,001	—
	77	0,0015	0,001	0,35
(Cu+Zn) (ОПП) $_2$	293	0,00013	0,001	—
	77	0,0004	0,025	7,9
Ni(ОЭП) $_2$	293	0,0001	0,01	$3 \cdot 10^{-8}$
	77	0,10	22,4	19,5
ОЭПЦ	293	0,08	15,2	—
	77	0,09	17,2	—
3 $^1$ ,5 $^1$ -циклодимер	293	0,11	21,0	15,1
	77	0,037	3,0	—
ZnОЭПЦ=CH $_2$	293	0,045	3,5	44,5
	77	0,038	2,8	—
Zn-3 $^1$ , 5 $^1$ -циклодимер	293	0,040	3,0	57,4
	77			

Примечание. (ОПП) $_2$  и (ZnОПП) $_2$  — симметричные этан-биспорфирины, Cu(ОПП) $_2$ , (Zn+Cu) (ОПП) $_2$  и Ni(ОЭП) $_2$  — смешанные димеры.

Вместе с тем, такого рода взаимодействия практически не влияют на вероятность внутримолекулярных переходов в каждой из компонент димера. Как видно из таблицы, измеряемые параметры для возбужденных синглетных и триплетных состояний, а также вероятности переходов  $S_1 \rightarrow S_0(f)$ ,  $S_1 \leftrightarrow T_1(g)$  и  $T_1 \leftrightarrow S_0(q)$  не испытывают существенных изменений при переходе от мономеров к соответствующим симметричным димерам [10, 13]. Обращает на себя внимание и тот факт, что в химических димерах обоих типов полностью отсутствует концентрационное тушение флуоресценции, известное для изотропных растворов пиг-

ментов при таких же средних расстояниях между молекулами. Кроме того, в условиях малоинтенсивного возбуждения ( $10^{15}$  фотонов/с·см<sup>2</sup>) диффузионно-контролируемое тушение  $S_1$ - и  $T_1$ -состояний димеров молекулярным кислородом не испытывает дополнительных стерических препятствий по сравнению с тушением исходных мономеров.

Анализ экспериментальных данных по энергетике межмолекулярных взаимодействий в димерах с привлечением расчетов на основе существующих теоретических моделей и с учетом стереометрии рассматриваемых систем приводит к следующим результатам. При энергии диполь-дипольных взаимодействий слабых  $Q$ -переходов в симметричных этан-биспорфинах, составляющей  $1,5 \text{ см}^{-1} \leq V'_{12} < 11 \text{ см}^{-1}$ , проявление экситонных эффектов в видимой области маловероятно, т. е.  $Q$ -состояния димеров являются локализованными. Вместе с тем такое диполь-дипольное взаимодействие оказывается достаточным, чтобы вероятность индуктивно-резонансного переноса энергии ( $F = 1,5 \cdot 10^9 - 13,5 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ) по крайней мере на порядок превышала вероятность дезактивации возбуждения в любой компоненте димера ( $k_2 = (0,9 - 1,2) \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ) для любой конформации при любой температуре. Следовательно, возбуждение в  $(\text{ОПП})_2$  многократно мигрирует между различными NH-таутомерами двух взаимодействующих компонент прежде, чем происходит дезактивация  $S_1$ -состояний. В результате это проявляется в уплощении поляризационных спектров флуоресценции симметричных этан-биспорфиринов и понижении предельной степени поляризации флуоресценции димеров по сравнению с мономерами [14].

Наличие ионов Cu или Ni в центре одной из компонент смешанных этан-биспорфиринов (вторая компонента — Zn-комплекс или свободное основание) обнаруживает ряд специфических эффектов, характерных для таких систем. Так, в присутствии иона Cu в одной из молекул димера наблюдается тушение флуоресценции ( $B_0/B = 37$  при 293 К) и сокращение  $\tau_T$  для второй молекулы [2,7], что обусловлено проявлением обменных  $d$ - $\pi$ -взаимодействий, приводящих к возрастанию вероятностей интеркомбинационных переходов  $S_1 \leftrightarrow T_1$  и  $T_1 \leftrightarrow S_0$  в порфириновых макроциклах, не содержащих ион Cu, но находящихся достаточно близко к соседнему Cu-комплексу в димере. Вместе с тем мы показали, что в смешанных димерах Cu(ОПП)<sub>2</sub> и (Cu+Zn)(ОПП)<sub>2</sub> при 77 К реализуется обменно-резонансный  $T$ - $T$ -перенос с молекулы Cu-порфирина на молекулы свободного основания или Zn-комплекса с вероятностью не ниже  $F = 2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Отметим также, что при переходе от 293 к 77 К  $d$ - $\pi$ -эффекты ослабевают примерно в 3 раза, что связано со смещением конформационного равновесия в сторону образования заторможенной конформации, для которой возмущающее действие неспаренного  $d$ -электрона иона Cu в димере уменьшается (см. рис. 1). В смешанном димере Ni(ОЭП)<sub>2</sub> длительность возбужденных состояний по данным пикосекундного флеш-фотолиза составляет  $\tau \approx 15 \pm 5 \text{ пс}$ , причем взаимодействие компонент с участием собственно  $S_1$ - и  $T_1$ -состояний порфириновых макроциклов как по энергетическим, так и по кинетическим параметрам не может быть ответственным за столь сильное тушение возбужденных состояний свободного основания в составе димера. По нашему мнению, сверхбыстрая дезактивация  $S_1$ -состояний ОЭП в смешанном димере Ni(ОЭП)<sub>2</sub> связана с эффективным обменно-резонансным переносом энергии с ОЭП на нижележащие  $d$ -уровни иона Ni в соседней компоненте димера с вероятностью  $F \approx 10^{11} \text{ с}^{-1}$ . При этом обнаруживается также существенная роль конформационной динамики этан-биспорфиринов в эффективности этого процесса [7]: при образовании структуры «дикатионфлорина» с  $R > 0,75 \text{ нм}$  для димера Ni(ОЭП)<sub>2</sub> в трифторуксусной кислоте тушение возбужденных состояний ОЭП ослабевает на порядок.

В случае димеров циклопентанпорфиринов (см. рис. 2) диполь-дипольное взаимодействие слабых  $Q$ -переходов ( $V_{12} \leq 3 \text{ см}^{-1}$ ) в условиях частотного разнесения электронных спектров компонент проявляется в дополнительной дезактивации возбужденных  $S_1$ - и  $T_1$ -состояний одной из молекул рассматриваемых комплексов. Для димеров этого типа характерна относительно жесткая стереометрия расположения взаимодействующих компонент и, соответственно, оказывается возможным достаточно строгое сопоставление теоретических и экспериментальных результатов.

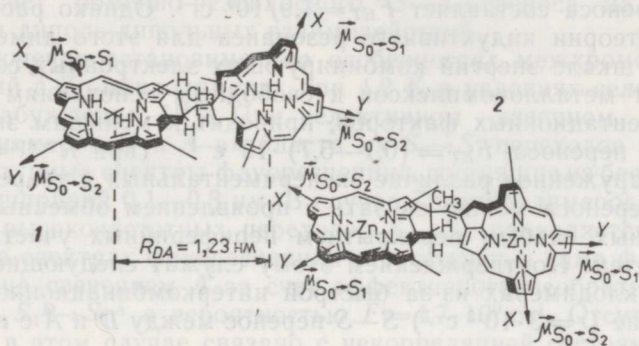


Рис. 2. Структуры 3¹,5¹-циклодимера (1) и Zn-3¹,5¹-циклодимера (2) и взаимная ориентация дипольных моментов переходов ( $\vec{\mu}$ ) в донорной (D) и акцепторной (A) компонентах.

В случае Zn-циклодимеров методами селективной лазерной спектроскопии при 4,2 К мы показали, что в молекулах донора (D) и акцептора (A) асимметрия, обусловленная изоциклическим замещением, приводит к расщеплению нижних возбужденных состояний на два и, соответственно, в процессах переноса могут участвовать различным образом поляризованные  $S_0 \rightarrow S_1$ - и  $S_0 \rightarrow S_2$ -переходы взаимодействующих молекул. Экспериментальная квантовая эффективность переноса  $D \rightarrow A$  составляет  $\Phi_{DA} = 0,99$  при 293 К и  $\Phi_{DA} = 0,95$  при 77 К, а совпадение результатов по тушению флуоресценции D и сенсбилизации свечения A указывает на отсутствие квантовых потерь в актах переноса. На основании расчетов интегралов перекрытия спектров флуоресценции D и поглощения A ( $J = 7,6 \cdot 10^{-16} - 3,6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) и строгой оценки ориентационных факторов ( $k^2 = 0,07 - 2,0$ ) с учетом осцилляторной модели 3¹, 5¹-циклодимера для всех возможных комбинаций взаимодействующих уровней установлено, что при 293 К определяющую роль в процессах переноса играют каналы  $S_2^D \rightarrow S_1^A$  ( $R_0 = 2,7 \text{ нм}$ ,  $F_{ET} = 4,1 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1} \gg k^2 \nu_S = 3,9 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ) и  $S_1^D \rightarrow S_1^A$  ( $R_0 = 2,3 \text{ нм}$ ,  $F_{ET} = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ), а при 77 К взаимодействие между D и A обусловлено только одним процессом  $S_1^D \rightarrow S_1^A$  ( $R_0 = 2,0 \text{ нм}$ ,  $F_{ET} = 6,6 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1} \gg k^2 \nu_S = 3,5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ). Динамика S—S-переноса энергии в Zn-циклодимерах существенно зависит от температуры, однако при любых T перенос энергии происходит после термической релаксации  $S_1$ - и  $T_1$ -состояний D и A, т. е. не является «горячим». Хорошая корреляция данных эксперимента и теоретических расчетов по тушению флуоресценции D при 77 К  $(B/B_0)_{\text{exp}} = (B/B_0)_{\text{cal}} = 0,05$  указывает на то, что в данном случае парный перенос энергии полностью описывается теорией индуктивного резонанса в пределах расчета и эксперимента.

Для свободных оснований циклопентанпорфиринов мы обнаружили существование при любых температурах равновесной смеси двух NH-таутомеров, обусловленных перемещением внутренних протонов и имею-

ших различные типы электронных спектров поглощения и флуоресценции [15]. При этом процесс NH-таутомерии в возбужденных  $S_1$ - и  $T_1$ -состояниях практически не конкурирует с другими процессами дезактивации этих состояний. В результате при 77 К в 3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-циклодимере наилучшие условия резонанса между основными таутомерами  $D$  и  $A$  ( $J=0,8 \cdot 10^{-14}$  см<sup>6</sup>·моль<sup>-1</sup>) приводят к тому, что  $S$ — $S$ -перенос энергии является регулирующим фактором в направленном характере фотоиндуцированной NH-таутомерии в молекуле  $A$  при возбуждении в полосу поглощения  $D$ . Экспериментальное значение квантовой эффективности переноса  $D \rightarrow A$  при 77 К оказывается равным  $\Phi_{DA}=0,97$ , а вероятность переноса составляет  $F_{ET}=1,9/10^9$  с<sup>-1</sup>. Однако расчеты, выполненные по теории индуктивного резонанса для этого димера с учетом инерсии в шкале энергий комбинирующих электронных состояний при переходе от металлокомплексов к свободным основаниям и строгой оценки ориентационных факторов, приводят к меньшим значениям вероятности переноса  $F_{ET}=(0,1-5,7) \cdot 10^8$  с<sup>-1</sup> (при  $R^{теор.}=1,4$  нм для 77 К). Обнаруженное различие экспериментальных и теоретических параметров переноса можно связать с проявлением обменных процессов, обусловленных слабым перекрытием периферийных участков  $\pi$ -сопряженных систем. Подтверждением этому служат следующие факты.

В Си-циклодимерах из-за быстрой интеркомбинационной конверсии в  $T$ -состояние ( $r=3 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>)  $S$ — $S$ -перенос между  $D$  и  $A$  с вероятностью

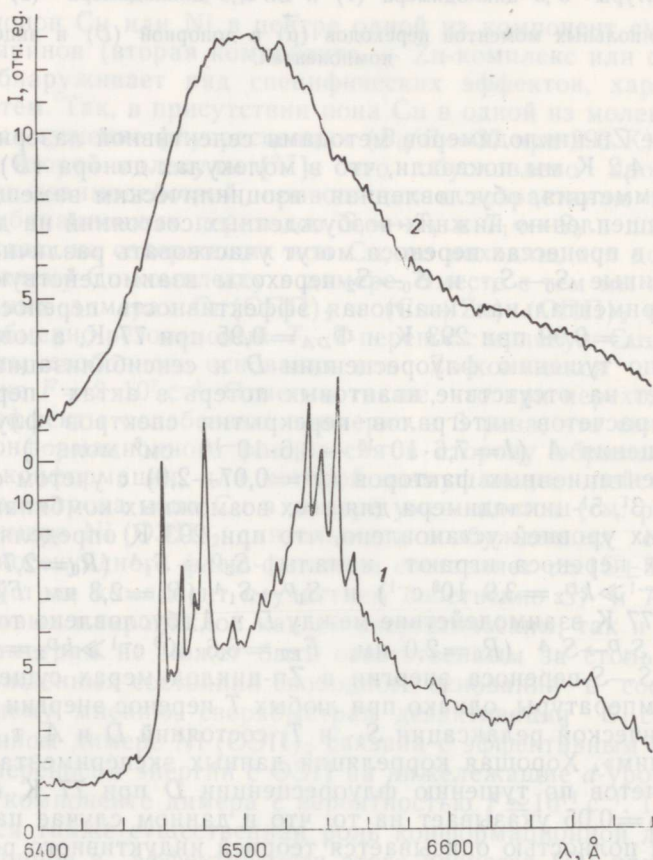


Рис. 3. Спектры флуоресценции Zn-3<sup>1</sup>, 5<sup>1</sup>-циклодимера при 4,2 К в смеси петролейный эфир — диэтиловый эфир — изопропанол (5:5:2): 1 —  $\lambda_{возб.}=5940$  Å ( $S_0 \rightarrow S_1$ -переход в  $A$ ); 2 —  $\lambda_{возб.}=5815$  Å ( $S_0 \rightarrow S_1$ -переход в  $D$ ).

$F_{ET} \leq 4 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$  не реализуется. Однако для этих систем при 77 К обнаружено тушение фосфоресценции  $D \sim 10^2$  раз и сокращение  $\tau^{TD}$  донора от 0,18 мс до 5 нс, что соответствует вероятности обменнорезонансного переноса по  $T$ -уровням  $F_{ET}^{TT} = 2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ , которая существенно превосходит вероятности дезактивации  $T$ -состояний  $D$  ( $k_T^D = 6,7 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ ). Таким образом, экспериментально доказано, что в данной геометрии димеров при расстоянии между центрами порфириновых макроциклов  $R = 1,23 \text{ нм}$  оказывается возможным проявление обмена, который приводит к эффективному  $T-T$ -переносу и усиливает дезактивацию синглетных состояний  $D$  за счет обменно-резонансного  $S-S$ -переноса на  $A$  в условиях ослабления диполь-дипольных взаимодействий.

В заключение остановимся на особенностях межхромофорных взаимодействий в  $Zn$ -циклодимерах при 4,2 К в условиях селективного лазерного возбуждения [16]. При селективном лазерном возбуждении (СЛВ) мономеров  $D$  и  $A$  в области их  $S_0 \rightarrow S_1$ -переходов наблюдаются тонкоструктурные спектры флуоресценции, состоящие из бесфононных линий с полушириной 0,1—0,3 нм. В случае  $Zn$ -циклодимеров возбуждение в области высокочастотных переходов  $S_0 \rightarrow S_n$  проявляется в том, что структура в спектрах флуоресценции отсутствует, а сама флуоресценция представлена свечением  $A$  за счет эффективного необратимого переноса энергии  $S_1^D \rightarrow S_1^A$  с вероятностью  $F = 4,7 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Отсутствие тонкой структуры в этом случае связано с корреляцией состояний  $S_n$  и  $S_1$  в донорной и акцепторной компонентах димеров. Тонкоструктурные спектры флуоресценции  $Zn$ -циклодимеров удается реализовать лишь при СЛВ в области  $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода акцепторной компоненты (см. рис. 3), причем распределение интенсивностей бесфононных линий оказывается практически таким же, как и для индивидуального  $A$ . Вместе с тем при СЛВ димеров с вариацией частоты возбуждения от  $\nu_A^{S_0 \rightarrow S_1}$  (полоса  $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода в  $A$ ) до  $\nu_D^{S_0 \rightarrow S_1}$  (полоса  $S_0 \rightarrow S_1$  в  $D$ ) наблюдается переход от тонкоструктурных спектров флуоресценции к спектрам, характерным для высокочастотного возбуждения (см. рис. 3). Указанная трансформация спектров обусловлена проявлением эффектов неоднородного (ориентационного) уширения уровней энергии  $D$  и  $A$  в димерах. Диполь-дипольный перенос энергии в таких системах полностью устраняет селекцию возбужденных состояний димера, возникающую при СЛВ.

Таким образом, на примере химических димеров порфиринов для одних и тех же хромофоров путем изменения стереометрии связанных систем удается реализовать последовательный переход от слабых диполь-дипольных взаимодействий, характерных для растворов, до экситонных эффектов, присущих кристаллам. При этом теория индуктивного резонанса адекватно описывает все закономерности безызлучательного  $S-S$ -переноса энергии при расстояниях  $R = 1,0—1,23 \text{ нм}$  между центрами взаимодействующих хромофоров, сравнимых с их размерами. Представленная совокупность экспериментальных фактов и сделанные на их основе выводы демонстрируют плодотворность рассматриваемого подхода в развитии представлений о влиянии молекулярной и пространственной структуры связанных хромофоров на закономерности и механизмы их взаимодействия. Полученные результаты представляют также интерес и в молекулярно-биологических исследованиях структурно-организованных систем природного происхождения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Selenski, R., Holten, D., Windsor, M. W., Paine, J. B., III, Dolphin, D., Gouterman, M., Thomas, J. C. Chem. Phys., 1981, 60, 1, 33—46.
2. Гуринович Г. П., Зенькевич Э. И., Шульга А. М., Сагун Е. И., Суйсалу А. Ж. прикл. спектр., 1984, 41, 3, 446—455.

3. Kessel, D., Dougherty, T. J., Truskott, T. G. Photochem. Photobiol., 1988, 48, 6, 741—744.
4. Gust, D., Moore, T. A. In Supramolecular Photochemistry (ed. V. Balzani). Dordrecht; Boston; Lancaster; Tokyo, D. Reidel Publishing Comp., NATO ASI Series, 1987, 214—267.
5. Rempel, U., Maltzan, B. von, Borczykowski, C. von. Chem. Phys. Lett., 1990, 169, 4, 347—354.
6. Wasielewski, M. R., Niemczyk, M. P. J. Amer. Chem. Soc., 1984, 106, 17, 5043—5045.
7. Зенькевич Э. И., Шульга А. М., Черноок А. В., Сагун Е. И., Гуринович Г. П. Хим. физика, 1989, 8, 6, 842—853.
8. Зенькевич Э. И., Черноок А. В., Шульга А. М., Сагун Е. И., Гуринович Г. П. Хим. физика, 1989, 8, 7, 891—901.
9. Зенькевич Э. И., Шульга А. М., Черноок А. В., Гуринович Г. П. Хим. физика, 1987, 6, 9, 1212—1219.
10. Зенькевич Э. И., Шульга А. М., Сагун Е. И., Черноок А. В., Гуринович Г. П. Ж. прикл. спектр., 1985, 43, 3, 455—461.
11. Fulton, R. L., Gouterman, M. J. Chem. Phys., 1964, 41, 8, 2280—2286.
12. Зенькевич Э. И. Докт. дис. Минск, 1990.
13. Гуринович Г. П., Зенькевич Э. И., Сагун Е. И., Шульга А. М. Опт. и спектр., 1984, 56, 6, 1037—1043.
14. Зенькевич Э. И., Шульга А. М., Гуринович Г. П., Сагун Е. И., Черноок А. В. Ж. прикл. спектр., 1985, 42, 2, 207—213.
15. Zhenkevich, E. I., Shulga, A. M., Chernook, A. V., Gurinovich, G. P. Chem. Phys. Lett. 1984, 109, 3, 306—311.
16. Гуринович Г. П., Зенькевич Э. И., Черноок А. В., Шульга А. М., Старухин А. С. Тез. докл. Всесоюз. семинара «Лазерная спектроскопия сложных молекул». Таллинн, 1988, 36—37.

Поступила в редакцию  
1/II 1991

Eduard ZENKEVIŠ, Andrei TSEBNOOK, Aleksander SULGA, Jevgeni SAGUN, Georgi GURINOVITS, Aleksander STARUHHIN, Pjotr PERSUKEVITS

### DIPOOLI—DIPOOLI JA VAHETUSVASTASTIKMÖJUD PORFÜRIINIDE KEEMILISTES DIMEERIDES

Kovalentselt seotud porfüriinide dimeeride (etaan-bis-porfüriinid ja tsüklo dimeerid) eksperimentaaluuringute tulemuste ja teoreetiliste arvutuste põhjal on analüüsitud kromoforidevaheliste vastastikmõjude seaduspärasusi ja võimalikke mehhanisme. On uuritud singletsete ja tripletsete olekute relaksatsiooniprotsesside dünaamikat 4,2–293 K juures. On näidatud, et dipooli—dipooli vastastikmõjude domineerimise korral on energia ülekande dünaamika singletsete nivooide kaudu mõlemat tüüpi dimeerides adekvaatselt kirjeldatav induktiivresonantsi teooria abil. kui makrotsükli tsentrite vahekaugus on  $R = 1,0$  nm, mis on võrreldav nende mõõtetega. Nõrgema dipooli—dipooli vastastikmõju tingimustes osutub nõrk makrotsükli  $\pi$ -elektronpilvede kattumine  $R = 1,23$  nm korral küllaldaseks, et vahetusresonantne elektronenergia ülekande mehhanism realiseeruks mitte ainult  $T$ -olekutes (tõenäosus  $F^{TT} = 2 \cdot 10^8$  s<sup>-1</sup>), vaid ka  $S$ -olekutes ( $F^{SS} \approx 10^9$  s<sup>-1</sup>).

Eduard ZENKEVICH, Andrei CHERNOOK, Aleksander SHULGA, Yevgeni SAGUN, Georgi GURINOVICH, Aleksander STARUKHIN, and Petr PERSHUKEVICH

### DIPOLE-DIPOLE AND EXCHANGE INTERACTIONS IN PORPHYRIN CHEMICAL DIMERS

On the basis of experimental results and theoretical calculations for porphyrin covalently linked dimers (ethane-bisporphyrins and cyclodimers), the different peculiarities and possible mechanisms of interchromophoric interactions have been analysed. The dynamics of the main relaxation processes with participation of  $S$ - and  $T$ -states have been investigated at 4.2—293 K. It has been shown that energy transfer dynamics via singlet states is adequately described by the inductive-resonance theory at distances  $R = 1.0$  nm comparable with macrocycle sizes. In case of the weakening of dipole-dipole interactions the small overlapping of  $\pi$ -electronic macrocycles at  $R = 1.23$  nm is strong enough for the realisation of exchange-resonant energy transfer with participation of not only  $T$ -states but  $S$ -states as well.