

Спектрально–люминесцентные свойства замещенных тетраазахлоринов, солюбилизированных в растворах неионогенных поверхностно–активных веществ

А. П. Ластовой,^{a,b@} Г. В. Авраменко^a

Посвящается профессору Евгению Антоновичу Лукьянцу по случаю его 75-летнего юбилея

^aРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480 Москва, Россия

^bФедеральное государственное унитарное предприятие "Государственный научный центр "НИОПИК", 123995 ГСП 5, Москва, Россия

@E-mail: a.p.lastovoj@mail.ru

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства конденсированных замещенных тетраазахлоринов (ТАС), солюбилизированных в растворах различных неионогенных ПАВ, обеспечивающих разную степень агрегации ТАС. Проведена оценка степени мономерности ТАС в данных растворах спектрофотометрическим и спектрофлуориметрическим методами. Доказан face-to-face тип агрегации для всех исследованных ТАС. В работе обсуждаются причины уменьшения стоксового сдвига при солюбилизации ТАС, а также причины появления новой длинноволновой полосы в спектрах поглощения H-агрегатов некоторых ТАС.

Ключевые слова: Тетраазахлорин, face-to-face, флуоресценция, мономерность, неионогенные ПАВ, солюбилизация.

Spectral–Luminescent Properties of the Substituted Tetraazachlorins Solubilized in Solutions of Nonionic Surfactants

Anton P. Lastovoy,^{a,b@} and Gregory V. Avramenko^a

Dedicated to Professor Evgenij A. Lukyanets on the occasion of his 75th Birthday

^aD.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russia

^bResearch Institute of Organic Intermediates and Dyes, 123995 Moscow, Russia

@Corresponding author E-mail: a.p.lastovoj@mail.ru

Metal-free fused substituted tetraazachlorins (TAC) are a new class of hydrogenated porphyrazine derivatives which are promising hydrophobic photosensitizers. Being poorly soluble in water TAC require delivery systems, which can transport them effectively to the tumor cells, while keeping their photochemical properties. Nonionic surfactants and macromolecular compounds can serve as the delivery systems. However, the solubilization of TAC in solutions of nonionic surfactant is accompanied by their aggregation, which negatively affects their photochemical properties. This paper is a continuation of research on the aggregation of $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetramethyltribenzotetraazachlorin (H_2TBTAC) solubilized in nonionic surfactant solutions as it was applied for other substituted TAC having different solubility. Physico-chemical properties of these objects are studied poorly so their research in concordance with the studying of tetraazachlorins aggregation behavior is of particular interest. Based on the results of previous studying of TAC solubilization we have chosen a number of nonionic surfactants that provide various degree of TAC aggregation. At comparing of spectral-luminescent properties of TAC solubilized in nonionic surfactants solutions it was proved that all TAC tend to form non-fluorescent H-aggregates (face-to-face aggregates). Their absorption spectra as compared with monomers spectra have a low intensity, the broadening of the Q-band and blurring its vibrational satellites is observed. For H_2TBTAC and $H_2-1,2-NfTAC$ a new long-wavelength band in the absorption

spectra of *H*-aggregates appears. Since optical density is an additive value, the absorption spectra are unsuitable for the content determination of monomer forms of TAC in the nonionic surfactants solutions, thus in the test solution together with TAC monomer and dimer units of other orders may be present. Therefore, the only way to determine the degree of TAC monomerism is to assess the quantitative parameters of the fluorescence spectra. At the same time, the complex composition of the investigated formulations led to a change in the fluorescence spectra, namely to reduction in Stokes shift of TAC solubilized in nonionic surfactant solution. It occurs due to the molecules mobility loss, and therefore relaxation from excited state to the equilibrium solvation state goes slowly as the result from an excited state of higher energy fluorescence occurs.

Keywords: Tetraazachlorin, *face-to-face*, fluorescence, monomerism, nonionic surfactants, solubilization.

Введение

Самоорганизация (ассоциация, агрегация) порфиринов и их аналогов, являющаяся в большинстве случаев результатом π - π -взаимодействия их макроциклов, давно стала объектом обширных исследований.^[1] Данное явление приводит к уменьшению растворимости порфиринов^[2] и изменению их спектрально-люминесцентных^[2,3] и фотохимических свойств.^[4]

Наиболее распространенной является агрегация по *H*- и *J*-типу. Хорошо известно, что для *J*-агрегатов порфиринов характерна интенсивная флуоресценция,^[5] в то время как *H*-агрегаты не флуоресцируют вовсе.^[6,7] Кроме того, часто на наличие *J*- или *H*-агрегации может указывать появление новых полос поглощения, сдвинутых, соответственно, батохромно или гипсохромно по отношению к полосам поглощения мономера.^[8] Склонность к агрегации уменьшается путем введения в макроцикл заместителей – алкильных, алкилароматических и других объемистых групп, которые создают пространственные затруднения для «стекинга» взаимодействия макроциклов порфиринов.^[4]

В последнее время порфирины и их аналоги широко применяются в фотодинамической терапии (ФДТ) и флуоресцентной диагностике. Высказывается предположение, что гидрофобные порфирины могут проникать через липидную область мембран и распространяться в протеин-богатом мембранном окружении.^[9] К таким перспективным гидрофобным фотосенсибилизаторам относятся представители нового класса гидрированных производных порфиразина – безметалльные конденсиро-

ванные замещенные тетраазахлорины (ТАС).^[10-12] Однако они нуждаются в средствах доставки к клеткам опухоли, которыми могут служить неионогенные ПАВ (НПАВ) и высокомолекулярные соединения.^[13-15]

Настоящая работа является продолжением исследования агрегации $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -тетраметилтрибензотетраазахлорина (H_2 ТВТАС),^[16] солюбилизованного в растворах НПАВ, применительно к другим замещенным тетраазахлоринам, обладающим различной растворимостью. Спектрально-люминесцентные свойства данных объектов мало изучены, поэтому их исследование в совокупности с исследованием агрегационного поведения ТАС представляет определенный интерес.

Экспериментальная часть

Материалы

В работе использовали ряд ТАС (Рисунок 1): $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -тетраметилтри(4-*трет*-бутилбензо)тетраазахлорин (H_2 ТВТАС), $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -тетраметилтрибензотетраазахлорин (H_2 ТВТАС), $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -тетраметилтри(3-фенилсульфанилбензо)-тетраазахлорин (H_2 (3PhS)₃ТВТАС), 2,2,3,3-тетраметил-7,8,12,13,17,18-гексафенилтетраазахлорин (H_2 ТАСPh₆), $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -тетраметилтри(1,2-нафто)тетраазахлорин (H_2 -1,2-NfТАС), синтезированных в ФГУП «ГНЦ «НИОПИК».^[10-12] В качестве солюбилизаторов применяли следующие НПАВ: Pluronic F-68 (Sigma) – блок-сополимер этиленоксида и пропиленоксида (PIF68),^[13] Cremophor EL (Fluka) – полиэтиоксилированное касторовое масло (CrEL),^[17] Эмукол 3 (ФГУП «ГНЦ «НИОПИК») – полигликолевый эфир α -токоферола (Emu3).^[16] В качестве растворителей использовали толуол (ГОСТ 5789-78), бензол (для спектрофотометрии), дистиллированную воду, фильтрованную через систему Milli-Q (Millipore).

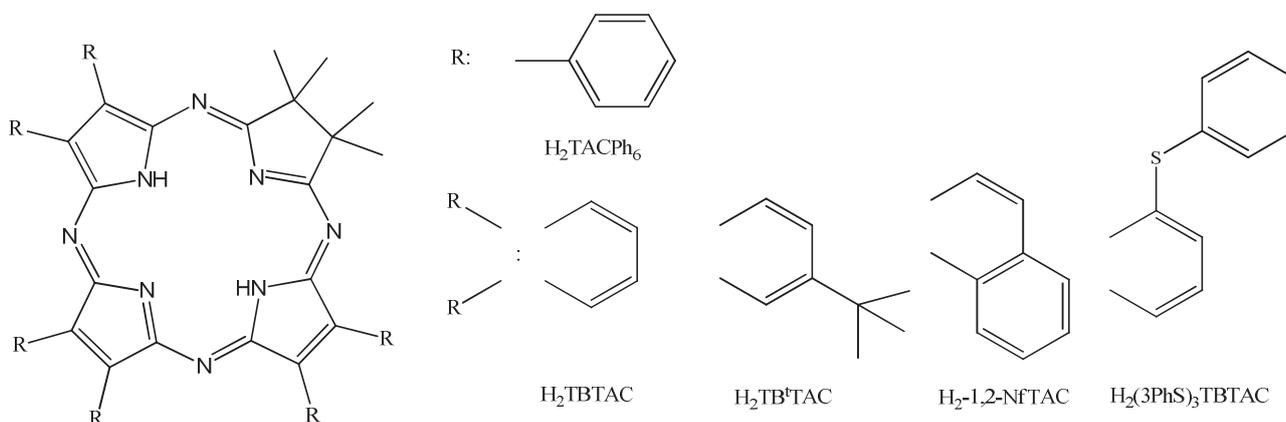


Рисунок 1. Структурные формулы тетраазахлоринов.

Получение растворов ТАС в НПАВ

Навески ТАС (около 1 мг) и НПАВ (0,4 г) растворяли в 20 мл толуола и перемешивали в круглодонной колбе при нагревании; затем растворитель выпаривали на ротационном испарителе (ИР-1М2). Образовавшуюся пленку досушивали под вакуумом до полного исчезновения запаха толуола, после чего гидратировали 10 мл дистиллированной воды. Полученный раствор фильтровали через мембранный фильтр (Millipore, Type GS) с размером пор 0,22 мкм. Определение содержания ТАС в растворах проводили по разнице между массой загруженного и невключенного ТАС после фильтрования раствора путем его смыва с мембраны бензолом (содержание ТАС в смыве определяли спектрофотометрически).

Концентрации НПАВ выбраны руководствуясь предыдущими работами в ФГУП «ГНЦ «НИОПИК» по скринингу фотодинамической активности гидрофобных фотосенсибилизаторов и соответствуют рекомендуемым для применения *in vivo*.

Для полученных растворов с концентрацией 0,1 мг/мл электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрофотометре Hewlett Packard 8453 в кварцевых кюветках $l = 0,05; 0,1; 0,5$ см (в зависимости от степени агрегации ТАС) без разбавления относительно растворов соответствующих НПАВ. Разбавление данных растворов водой не изменяет степень агрегации ТАС, солюбилизированных в НПАВ. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian) в кварцевых кюветках $l = 1$ см; щели источника излучения и детектора, а также напряжение ФЭУ, во всех случаях одинаковы. Концентрации ТАС варьировались так, чтобы оптическая плотность всех растворов была около 0,1–0,2 при длине волны возбуждающего излучения (для уменьшения влияния самопоглощения); разбавление проводили 4 % раствором соответствующего НПАВ (при регистрации спектров флуоресценции непосредственно после разбавления растворов степень агрегации ТАС в них не меняется). Представленные в работе спектры флуоресценции ТАС в растворах НПАВ нормированы на одинаковую концентрацию для достижения большей информативности рисунков.

Результаты и их обсуждение

На основе результатов предыдущего исследования^[16] для солюбилизации ТАС нами был выбран ряд НПАВ, в которых H_2TBTC имел различную степень

агрегации. Было проведено сравнение спектрально-люминесцентных свойств ТАС, солюбилизированных в 4 % CrEL, Emu3 и PIF68, где они находятся в частично или полностью агрегированном состоянии, с их спектрально-люминесцентными свойствами в бензоле. Важно отметить, что все растворы ТАС в НПАВ существенно рассеивают свет ввиду того, что являются гетерогенными системами (коллоидными растворами), поэтому на спектрах возбуждения (Рисунок 2а) и испускания флуоресценции наблюдаются интенсивные полосы, по длине волны совпадающие с длиной волны возбуждающего излучения и его второй гармоникой (Рисунок 2а). При длине волны возбуждающего излучения 340 и 350 нм (полоса Core в ЭСП ТАС) все спектры имели широкую полосу в области 400 нм, что, как было установлено, относится к флуоресценции НПАВ, поэтому возбуждение флуоресценции в полосу Core неприемлемо. В связи с этим, возбуждение флуоресценции проводили в сателлит Q-полосы, так как сильное рассеивание и собственная флуоресценция НПАВ мешает количественной оценке флуоресценции ТАС. Для каждого раствора ТАС было показано, что длина волны максимума флуоресценции не зависит от длины волны возбуждающего излучения.

Форма спектров возбуждения флуоресценции в растворах НПАВ (Рисунок 2а) повторяет форму электронного спектра поглощения мономера H_2TBTC .^[16] Для других ТАС характерно аналогичное поведение, поэтому подробное рассмотрение их спектров возбуждения флуоресценции не требуется. В предыдущей работе мы утверждали, что H_2TBTC , судя по интенсивности поглощения максимума Q-полосы и форме ЭСП, в растворах 4 % CrEL, Emu3 и PIF68 H_2TBTC находится в виде смеси агрегатов и мономера. Это утверждение нашло свое подтверждение при исследовании флуоресценции данных растворов H_2TBTC (Рисунок 2б). Сравнение спектров флуоресценции показало, что H_2TBTC , солюбилизированный в растворах НПАВ, лишь частично находится в мономерной форме. Флуоресценцию в растворе PIF68 удалось обнаружить только при значительном повышении интенсивности

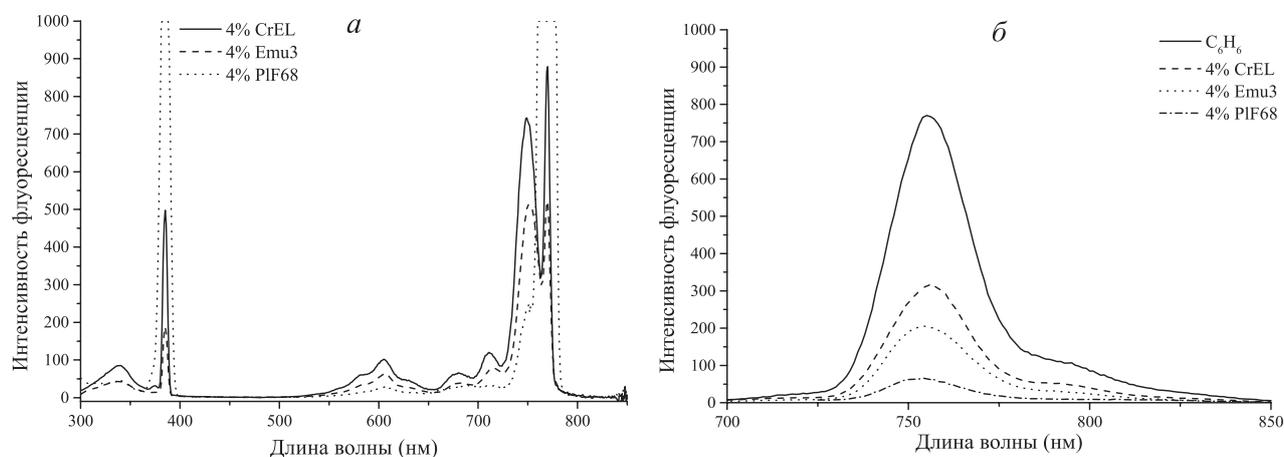


Рисунок 2. а – спектры возбуждения флуоресценции (при длине волны эмиссии 770 нм) и б – спектры испускания флуоресценции (при длине волны возбуждающего излучения 605 нм) H_2TBTC , солюбилизированного в растворах НПАВ (при регистрации спектров флуоресценции в растворе 4 % PIF68 увеличена ширина щелей источника излучения и детектора и ток ФЭУ).

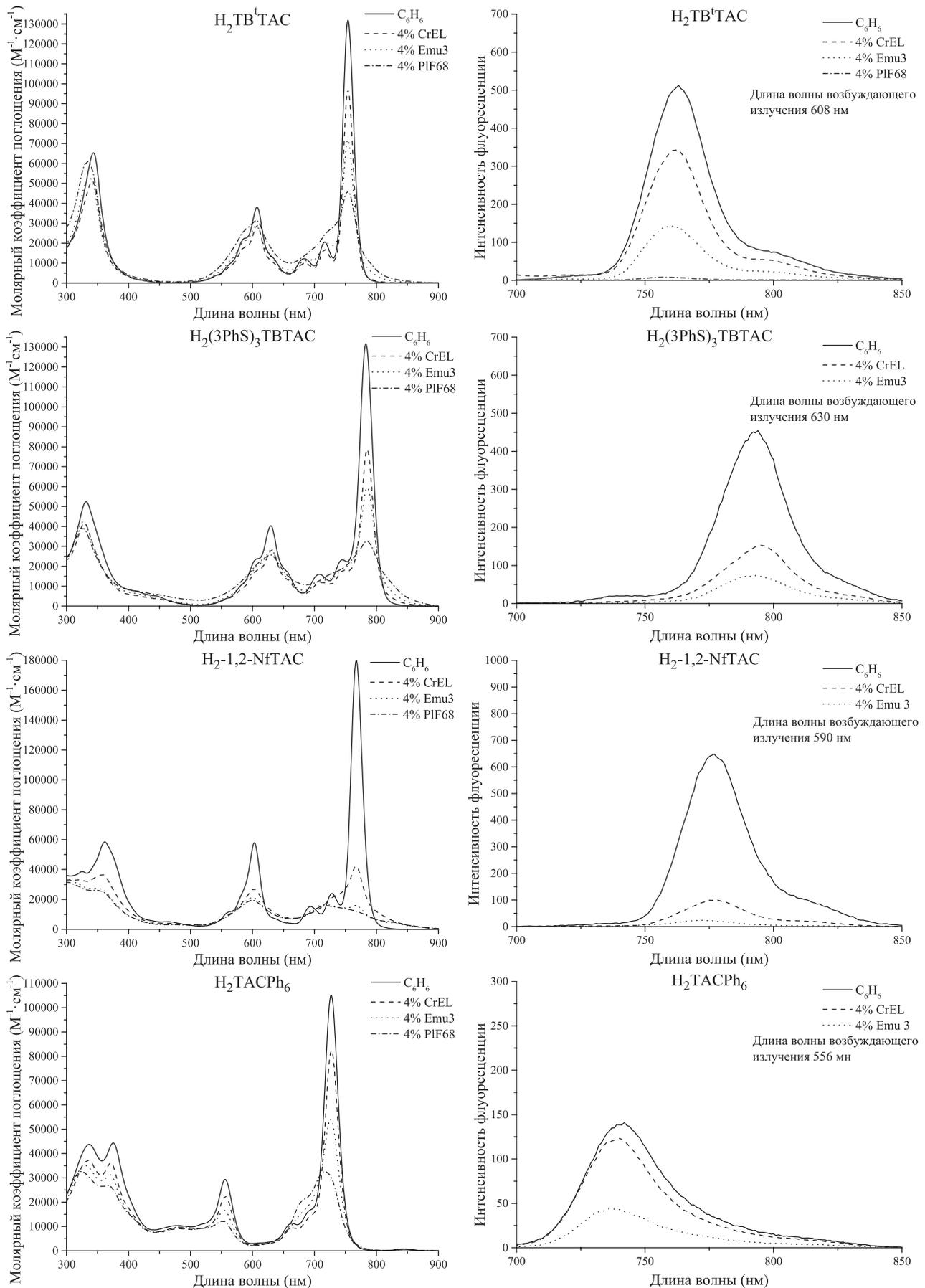


Рисунок 3. Слева – спектры поглощения ТАС, солюбилизированных в 4% растворах различных НПВАВ, справа – соответствующие им спектры флуоресценции.

возбуждающего излучения путем увеличения размера щелей источника излучения и детектора и напряжения ФЭУ (Рисунок 2а,б), что подтверждает высказанное ранее предположение^[16] о присутствии незначительного количества мономерной формы H_2TB^tTAC в свежеприготовленных растворах PIF68.

Форма ЭСП H_2TB^tTAC , $H_2(3PhS)_3TB^tTAC$, H_2TACPh_6 в растворе 4 % CrEL обладает практически полным сходством с формой спектров мономеров данных ТАС в бензоле (Рисунок 3), за исключением несколько более низкого молярного коэффициента поглощения для всех полос. Кроме того, на Рисунок 3 видно пересечение спектров ТАС в CrEL и бензоле у основания Q -полосы, что связано с частичной агрегацией данных ТАС, которая подтверждается менее интенсивными спектрами флуоресценции ТАС в CrEL по сравнению со спектрами в бензоле. Для $H_2(3PhS)_3TB^tTAC$ произошло bathochromное смещение максимума Q -полосы на 2-3 нм по сравнению со спектром в бензоле. В Emu3 отмечается уширение основания Q -полосы и размытие ее колебательных спутников, существенное уменьшение интенсивности; флуоресценция ТАС здесь оказалась меньше, чем в растворах CrEL. Спектры в PIF68 характерны для *face-to-face* агрегатов.^[18] Несмотря на то, что в растворе PIF68 длина волны максимума поглощения Q -полосы для H_2TB^tTAC и $H_2(3PhS)_3TB^tTAC$ сохранила свое положение, форма спектра сильно изменилась (Рисунок 3): произошло исчезновение колебательных спутников Q -полосы, а также ее значительное уширение и уширение ее дублета. Для H_2TB^tTAC в PIF68 отмечается присутствие некоторого количества мономера, что видно по флуоресценции раствора. Для $H_2(3PhS)_3TB^tTAC$, $H_2-1,2-NfTAC$, H_2TACPh_6 в PIF68 не удалось детектировать наличие флуоресценции даже при увеличении интенсивности возбуждающего излучения, что говорит об их полной агрегации. В ЭСП агрегата H_2TACPh_6 в PIF68 наблюдается заметный гипсохромный сдвиг максимумов всех полос поглощения относительно полос в спектре мономера в бензоле. В частности, полоса Sore сдвинута на 13 и 7 нм, главный максимум Q -полосы на 10 нм, ее вторая составляющая на 4 нм. В целом, при агрегации ТАС во всех растворах НП АВ наблюдается гипсохромный сдвиг полосы Sore на 3-13 нм, причем чем сильнее они агрегированы, тем он больше. Данный факт также является свидетельством агрегации по π - π -типу.

$H_2-1,2-NfTAC$ во всех рассматриваемых растворах НП АВ сильно агрегирован (Рисунок 3), но кроме общих изменений в ЭСП, описанных выше, при агрегации в PIF68 наблюдается появление новой полосы при 824 нм. Подобное явление мы уже наблюдали для растворов H_2TB^tTAC в 4 % PIF68.^[16] В то же время, несмотря на появление bathochromно сдвинутой полосы, мы считаем, что в данном случае имеет место именно образование *face-to-face* агрегата высокого порядка^[18] ввиду полного отсутствия его флуоресценции. Кроме того, в литературе встречается упоминание о появлении в ЭСП H -агрегата длинноволновой полосы при плотной упаковке макроциклов, близкой к кристаллическому состоянию, что объясняется авторами с точки зрения теории CT -экситона.^[19-21]

В предыдущей работе мы подробно останавливались на динамике агрегации H_2TB^tTAC в растворах

НП АВ.^[16] Аналогичные эксперименты, проведенные для других ТАС, показали, что для H_2TB^tTAC и $H_2(3PhS)_3TB^tTAC$ со временем наблюдается лишь падение интенсивности поглощения (вплоть до полного обесцвечивания) без изменения формы ЭСП, что, возможно, связано с их деструкцией в водных растворах НП АВ. В связи с высокой степенью агрегации $H_2-1,2-NfTAC$ динамика агрегации достаточно медленная. Отмечается низкая скорость агрегации и для H_2TACPh_6 , что, вероятно, связано с наличием в макроцикле шести попарно *ortho*-расположенных фенильных заместителей, препятствующих образованию агрегатов по π - π -типу.

Для спектров флуоресценции ТАС, как и для других порфиринов, характерен незначительный стоксов сдвиг. Из исследованных ТАС наибольшее его значение зафиксировано для H_2TACPh_6 в бензоле. Для ТАС в растворах НП АВ наблюдается некоторое гипсохромное смещение максимума флуоресценции (Рисунок 3, Таблица 1), и, как следствие, уменьшение стоксового сдвига, что наиболее заметно для H_2TACPh_6 . Так как исследуемые композиции могут оказаться перспективными для применения в флуоресцентной диагностике, то уменьшение стоксового сдвига является нежелательным. Причины данного явления достаточно сложны и обусловлены, в первую очередь, более высокой энергией возбужденного состояния, из которого происходит флуоресценция, для ТАС, сольбилизованных в НП АВ, по сравнению с ТАС в бензоле (Таблица 1). Подобный эффект может быть связан с влиянием растворителя, а именно его вязкостью и сольватирующей способностью, что оказывает существенное влияние на энергию возбужденного состояния.^[23] При сольбилизации в гидрофобном ядре мицелл молекула ТАС теряет свою подвижность, что может приводить к замедлению процесса ее релаксации из неравновесного сольватированного состояния с большей энергией в равновесное с меньшей. При этом специфической сольватацией ТАС можно пренебречь, так как ей подвержены в первую очередь агрегаты ТАС за счет уменьшения макроциклического эффекта,^[22] а флуоресцируют только мономеры ТАС. Данный эффект наиболее заметен для H_2TACPh_6 , так как в макроцикле присутствуют заместители, способные к свободному вращению, поэтому требуется больше времени, чтобы прийти в равновесное сольватационное состояние в бензоле, чем всем остальным ТАС.

Таблица 1. Некоторые характеристики спектров флуоресценции ТАС.

ТАС	Длина волны максимума флуоресценции, нм			Стоксов сдвиг в бензоле	
	Бензол	4% CrEL	4% Emu3	нм	см ⁻¹
H_2TB^tTAC	755	756	754	7	124
H_2TB^tTAC	763	762	761	9	156
$H_2(3PhS)_3TB^tTAC$	794	795	792	11	176
$H_2-1,2-NfTAC$	777	778	773	10	168
H_2TACPh_6	742	739	736	15	278

Как уже не раз утверждалось, *face-to-face* агрегаты в отличие от мономеров не способны к флуоресценции, поэтому спектры флуоресценции показывают содержание мономерной формы в растворах, в то время как спектры поглощения характеризуют смесь мономеров и агрегатов, обладающих разным поглощением, то есть по значениям молярного коэффициента поглощения нельзя однозначно говорить о количественном содержании мономера в системе. В Таблице 2 приведены значения содержания мономерной формы ТАС, вычисленные двумя методами: по флуоресценции растворов – как отношение интеграла функции флуоресценции ТАС в растворе НП АВ к ее интегралу в бензоле; по молярному коэффициенту поглощения (ϵ) – как отношение ϵ ТАС в растворе НП АВ к ϵ в бензоле. Произвести точный расчет с учетом поглощения агрегатов не представляется возможным, так как неизвестна степень агрегации ТАС в исследуемых растворах, хотя некоторые авторы предлагают приближенный способ учета поглощающего агрегата, исходя из предположения о его димерной природе.^[8] Агрегированная форма H_2 ТВТАС и H_2 -1,2-NfТАС имеет слишком низкий для димеров молярный коэффициент поглощения, и, судя по литературным данным, является агрегатом высокого порядка,^[18] для остальных ТАС также нельзя однозначно утверждать, что в растворах PIF68 имеют место именно димеры.

Таблица 2. Оценка степени мономерности ТАС в растворах НП АВ методами спектрофотометрии и спектрофлуориметрии.

ТАС	По флуоресценции, %		По отношению к ϵ мономера в бензоле, %	
	4% CrEL	4% Emu3	4% CrEL	4% Emu3
	H_2 ТВТАС	42	28	46
H_2 ТВ ^t ТАС	68	54	74	55
H_2 (3PhS) ₃ ТВТАС	35	17	60	45
H_2 -1,2-NfТАС	16	4	24	9
H_2 ТАСPh ₆	85	32	79	52

Анализ данных Таблицы 2 показал, что при оценке степени мономерности ТАС в растворах НП АВ через молярный коэффициент поглощения результаты оказались в большинстве случаев сильно завышены. Особенно это заметно для ТАС, агрегаты которых обладают высоким ϵ (H_2 (3PhS)₃ТВТАС, H_2 ТАСPh₆, H_2 ТВ^tТАС), причем, чем сильнее агрегирован ТАС и чем выше молярный коэффициент поглощения его агрегатов, тем больше различие в степени мономерности, оцененной разными методами (например, для H_2 (3PhS)₃ТВТАС и H_2 ТАСPh₆). Тем не менее, отношение ϵ мономера в бензоле к ϵ раствора позволяет судить о степени агрегации, хотя по физическому смыслу не может являться количественной характеристикой степени мономерности. В то же время стоит иметь в виду ошибку, которая возникает при количественном анализе спектров флуоресценции ТАС в растворах НП АВ. Из-за того, что исследуемые системы являются коллоидными, часть падающего света рассеивается и не идет на возбуждение самой молекулы

ТАС, поэтому интенсивность флуоресценции может быть несколько заниженной, а сравнивать друг с другом растворы ТАС в разных НП АВ не вполне корректно, так как рассеивание света растворами разных НП АВ различно. Кроме того, проводится сравнение спектров флуоресценции, регистрируемых в растворителях с разным показателем преломления, что также вносит погрешность в предложенный метод определения степени мономерности. Тем не менее, мы полагаем, что оценка количества мономерной формы ТАС в растворах НП АВ методами флуоресцентной спектроскопии наиболее точна по сравнению с другими способами.

Вывод

В результате проведенного сравнения спектрально-люминесцентных свойств ТАС, солюбилизованных в растворах НП АВ, было доказано, что все ТАС склонны к формированию нефлуоресцирующих *H*-агрегатов. Их спектры, в отличие от спектров мономеров, обладают низкой интенсивностью, наблюдается уширение главного максимума *Q*-полосы и ее второй составляющей, а также размытие ее колебательных спутников.

Ввиду аддитивности оптической плотности спектры поглощения оказываются мало пригодными для определения содержания мономерной формы ТАС, так как в исследуемых растворах, кроме мономера и димера ТАС, могут присутствовать и агрегаты других порядков. Поэтому единственной возможностью определения степени мономерности ТАС является оценка количественных параметров спектров флуоресценции.

Благодаря высокой степени мономерности ТАС, солюбилизованных в 4 % растворе CrEL, данные композиции могут быть перспективными для применения в ФДТ и флуоресцентной диагностике.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Москвы. Авторы выражают благодарность зав. лаб. 3-1 ФГУП «ГНЦ «НИОПИК», д.х.н., проф. Лукьянцу Е.А. за полезную дискуссию; ст.н.с. лаб. 3-1 ФГУП «ГНЦ «НИОПИК», к.х.н. Макаровой Е.А. за синтез тетраазахлоринов; зам. ген. директора по фармацевтике ФГУП «ГНЦ «НИОПИК», к.х.н. Калиниченко В.Н. за предоставленный образец Эмуксоло 3.

Список литературы

References

1. Snow A.W. In: *The Porphyrin Handbook*, Vol. 17 (Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Eds.), Elsevier Science, USA, **2003**, pp. 129-176.
2. Lange S.J., Sibert J.W., Barrett A.G.M., Hoffman B.M. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7371-7377.
3. Zhang X.-F., Xi Q., Zhao J. *Polyhedron* **2010**, *29*, 3394-3404.
4. Kostka M., Zimcik P., Miletin M., Klemra P., Kopecky K., Musil Z. *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *178*, 16-25.
5. Kameyama K., Morisue M., Satake A., Kobuke Y. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4841-4844.
6. Li X.-Y., Ng D. K. P. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 305-309.
7. Camur M., Bulut M., Kandaz M., Guney O. *Polyhedron* **2009**, *28*, 233-238.

8. Ghosh S., Li, X.-Q. Stepanenko V., Wurthner F. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11343-11357.
9. Ricchelli F., Gobbo S., Jori G., Moreno G., Vinzens F., Salet C. *Photochem. Photobiol.* **1993**, *58*, 53-58.
10. Makarova E.A., Korolyova G.V., Tok O.L., Lukyanets E.A. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 525-531.
11. Makarova E.A., Lukyanets E.A. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, *13*, 188-202.
12. Dudkin S.V., Makarova E.A., Fukuda T., Kobayashi N., Lukyanets E.A. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2994-2996.
13. Zhientaev T.M., Melik-Nubarov N.S., Litmanovich E.A., Aksenova N.A., Glagolev N.N., Solov'eva A.B. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya* **2009**, *5*, 757-767 (in Russ.).
14. Solov'eva A.B., Ol'shevskaya V.A., Zaitsev A.V., Lagutina M.A., Luzgina V.N., Mironov A.F., Kalinin V.N. *Zh. Fiz. Khim.* **2011**, *85*, 959-963 (in Russ.).
15. Solov'eva A.B., Aksenova N.A., Glagolev N.N., Melik-Nubarov N.S., Ivanov A.V., Volkov V.I., Chernyak A.V. *Khimicheskaya Fizika* **2012**, *31*(6), 72-80 (in Russ.).
16. Lastovoy A.P., Avramenko G.V. *Macroheterocycles* **2013**, *6*, 98-105.
17. Alayoubi A., Satyanarayanajois S.D., Sylvester P.W., Nazzal S. *J. Pharmaceutics* **2012**, *426*, 153-161.
18. Kobayashi M., Kigawa Y., Satoh K., Sawada K. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2012**, *16*, 183-191.
19. Yoon M., Cheon Y., Kim D. *Photochem. Photobiol.* **1993**, *58*, 31-36.
20. Chen Z., Stepanenko V., Dehm V., Prins P., Siebbeles L.D.A., Seibt J., Marquetand P., Engel V., Wurthner F. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 436-449.
21. Wurthner F., Chen Z., Dehm V., Stepanenko V. *Chem. Commun.* **2006**, *11*, 1188-1190.
22. Berezin D.B. *Makrotsiklicheskiy effekt i strukturnaya khimiya porfirinov [Macrocyclic Effect and Structural Chemistry of Porphyrins]*. Moscow: Krasand, **2010**. 424 p. (in Russ.).
23. Parker S. *Fotolyuminesentsiya v rastvorakh [Photoluminescence of Solution] (transl. engl. Komissarova N.L., Uzhinov B.M.)*. Moscow: Mir, **1972**. 512 p. (in Russ.).

Received 20.05.2013

Accepted 31.05.2013