

# Деактивация $S_1$ -состояния водорастворимого катионного порфирина в комплексе с ДНК, исследованная методом пикосекундной абсорбционной спектроскопии

И.В.Сазанович, В.С.Чирвоный

Методами кинетической абсорбционной спектроскопии исследована деактивация возбужденного  $S_1$ -состояния 5,10,15,20-тетракис(4-N-метилпиридил)порфирина ( $H_2TMPyP4$ ), находящегося в комплексе с ДНК при различном отношении  $r$  концентраций порфирина и пар оснований ДНК. Обнаружено, что в условиях, при которых связанный с ДНК порфирин считается находящимся в мономерном (неагрегированном) состоянии ( $r = 1:30$ ), в случае мощного пикосекундного возбуждения наблюдается ускорение деактивации  $S_1$ -состояния порфирина, проявляющееся в виде дополнительной компоненты затухания с постоянной времени 200–250 пс. Обнаруженный эффект интерпретирован как проявление синглет-синглетной аннигиляции возбуждения и свидетельство наличия на поверхности ДНК мест с повышенной локальной концентрацией молекул порфирина. Уменьшение относительного содержания ДНК в растворе до  $r = 1:3$  приводит к дальнейшему ускорению деактивации  $S_1$ -состояния порфирина и к гипсохромному сдвигу его спектра поглощения вследствие образования столкообразных агрегатов порфирина вдоль поверхности ДНК. Предполагается, что дополнительная компонента с длительностью  $44 \pm 7$  пс, обнаруженная в кинетиках затухания населенности  $S_1$ -состояния, обусловлена аннигиляцией возбуждения в агрегатах порфирина.

**Ключевые слова:** катионный порфирин, ДНК, пикосекундная абсорбционная спектроскопия, агрегация, синглет-синглетная аннигиляция.

## 1. Введение

Большое внимание, которое уделяется исследованию взаимодействия порфиринов с нуклеиновыми кислотами (НК) и, в частности, с ДНК, обусловлено целым рядом перспективных биомедицинских применений порфиринов. Такие удачные спектральные характеристики порфиринов, как значительное поглощение в видимой и ближней ИК областях, большой квантовый выход триплетного состояния, достаточно интенсивная флуоресценция в ближней ИК области, а также парамагнетизм отдельных металлопроизводных [1–9], позволяют использовать порфирины в качестве зондов и контрастных агентов во флуоресцентной, радиологической и магнито-резонансной диагностике онкологических заболеваний и в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии рака [10–18]. К настоящему времени известна фотодинамическая активность порфиринов по отношению к вирусным и бактериальным инфекциям [19–23], в том числе и вирусу ВИЧ [24, 25].

В последние годы изучение взаимодействия порфиринов с ДНК получило новый импульс благодаря прогрессу в области молекулярно-размерной электроники и нанотехнологий. Была обнаружена возможность использования природных и синтетических НК в качестве каркаса для построения упорядоченных супрамолекулярных систем с заданными свойствами как в растворах, так и при осаждении на твердые подложки [26–28]. Порфири-

ны являются одним из типов молекул, способных к сборке на шаблоне ДНК, и благодаря развитой химии порфиринов возможно широкое использование супрамолекулярных комплексов на их основе для самых разнообразных применений.

Высокая эффективность связывания порфиринов с ДНК была установлена достаточно давно, одними из первых работ в этой области были [29–31]. Биологическое действие молекул порфиринов зависит от их агрегатного состояния. Как было установлено, агрегация порфиринов приводит к изменению их спектров поглощения, интенсивности флуоресценции, парамагнитных свойств, эффективности образования и времени жизни триплетного состояния, что, в свою очередь, определяет способность порфирина к генерации синглетного кислорода (см. [32–35] и ссылки в этих работах).

Наиболее всесторонне изучено взаимодействие с нуклеиновыми кислотами для водорастворимого тетрака-тионного безметального 5,10,15,20-тетракис(4-N-метилпиридил)порфирина ( $H_2TMPyP4$ ) (рис.1). Привлекатель-

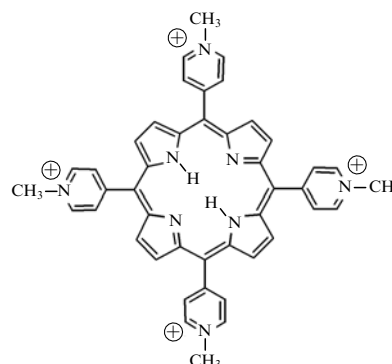


Рис.1. Структурная формула безметального катионного 5,10,15,20-тетракис(4-N-метилпиридил)порфирина ( $H_2TMPyP4$ ).

И.В.Сазанович, В.С.Чирвоный. Институт молекулярной и атомной физики НАНБ, Белоруссия, 220072 Минск, просп. Ф.Скорины, 70; e-mail: sazanovich@imaph.bas-net.by

Поступила в редакцию 24 февраля 2005 г., после доработки – 27 июня 2005 г.

ность этого порфирина обусловлена его способностью к высокоэффективной генерации синглетного кислорода, наличием флуоресценции, присутствием четырех положительно заряженных метилпиридильных групп по периферии макроцикла (благодаря чему этот порфирин эффективно связывается с ДНК), а также предполагаемой способностью к прямому фотодинамическому воздействию на ДНК по механизму переноса электрона от гуанинового основания ДНК на порфирин без участия синглетного кислорода [36].

Долгое время считалось, что для  $H_2TMPyP4$  не характерна агрегация на поверхности НК. Впервые его агрегация в присутствии полинуклеотида была обнаружена в 1997 г. при связывании порфирина с полинуклеотидами РНК-типа и гибридными РНК – ДНК-полинуклеотидами [37]. Годом позже в работах [38, 39] была выявлена агрегация  $H_2TMPyP4$  уже на поверхности ДНК. Она была обнаружена при большой относительной концентрации порфирина  $r = 1:3$  ( $r$  – отношение числа порфириновых молекул к числу пар оснований ДНК) и малой ионной силе раствора  $\mu$  (0.01 М) и проявлялась в падении интегральной интенсивности флуоресценции порфирина (в 2–2.5 раза) и снижении амплитуды сигнала триплет-триплетного поглощения порфирина (примерно в 10 раз). Однако собственно кинетику затухания  $S_1$ -состояния агрегированного порфирина авторам наблюдать не удалось из-за недостаточного временного разрешения прибора.

Таким образом, хотя к настоящему времени уже был установлен сам факт образования стопкообразных агрегатов порфирина  $H_2TMPyP4$  вдоль поверхности ДНК при больших  $r$ , однако влияние такого способа взаимодействия с ДНК на динамику дезактивации возбужденных состояний порфирина было практически не изучено, что не позволяло, в частности, предсказать возможное влияние агрегации на фотодинамическую активность и флуоресцентные свойства  $H_2TMPyP4$  в комплексах с НК при относительно большой дозировке порфирина.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики дезактивации нижнего возбужденного синглетного состояния ( $S_1$ )  $H_2TMPyP4$ , связанного с ДНК при большой ( $r = 1:30$ ) и малой ( $r = 1:3$ ) относительных концентрациях ДНК, методом кинетической абсорбционной спектроскопии с пикосекундным временным разрешением. Полученные результаты позволяют уточнить пределы относительных концентраций порфирина, при которых начинается его агрегирование вдоль поверхности ДНК, что представляет интерес для создания систем порфирин – ДНК как избавленных от агрегации порфирина, так и, напротив, предназначенных для получения больших поверхностных агрегатов.

## 2. Объекты и методика эксперимента

Безметалльный катионный  $H_2TMPyP4$ , в котором в качестве противоиона использовался иод, был любезно предоставлен В.Л.Малиновским (Физико-химический институт им. А.В.Богатского, Одесса, Украина). ДНК тимуса теленка была приобретена в Sigma Chemical Co. и использовалась без дополнительной очистки. Все спектроскопические измерения были проведены при комнатной температуре в фосфатном буфере с  $pH = 6.8$ , содержащем 14 мМ  $KH_2PO_4$  и 6 мМ  $Na_2HPO_4$  при ионной силе раствора  $\mu = 0.03$  М. Для приготовления растворов образцов концентрированный раствор порфирина смешивался с раствором ДНК. Концентрации образцов проверялись спектрофотометрически с помощью известных из литературы значений коэффициентов экстинкции порфирина и ДНК [30].

Для образцов порфирина с ДНК использовались молярные соотношения концентраций порфирина и пар оснований ДНК  $r \sim 1:30$  и  $\sim 1:3$ . Рабочие концентрации порфирина составляли  $\sim 2 \times 10^{-5}$  М. Измерения выполнялись в кварцевых либо стеклянных кюветках с длиной оптического пути 1 либо 2 мм, стационарные спектры электронного поглощения измерялись на спектрофотометре Cary 500 Scan (фирма Varian). Кинетические абсорбционные измерения были выполнены на несколько модифицированном пикосекундном абсорбционном спектрометре, описанном в [40].

Образцы возбуждались излучением второй гармоники YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера ( $\lambda = 532$  нм), работающего в режиме пассивной синхронизации мод. В канале зондирования использовалось удвоенное по частоте излучение параметрического генератора света с температурной перестройкой длины волны в видимом диапазоне (380–1000 нм). Зондирующее излучение было поляризовано под углом 54.7° (так называемый магический угол) по отношению к возбуждающему излучению во избежание проявления в кинетиках процесса вращательной релаксации молекул порфирина [41]. Длительность аппаратной функции кинетического спектрометра составляла  $\sim 30$  пс на полувысоте. Кинетики абсорбционных изменений образцов аппроксимировались моделью в виде суммы экспонент методом наименьших квадратов, при этом проводилась деконволюция аппаратной функции из измеренных в эксперименте кинетик (в качестве аппаратной функции использовался гауссов импульс длительностью 27 пс на полувысоте).

Образцы возбуждались излучением второй гармоники YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера ( $\lambda = 532$  нм), работающего в режиме пассивной синхронизации мод. В канале зондирования использовалось удвоенное по частоте излучение параметрического генератора света с температурной перестройкой длины волны в видимом диапазоне (380–1000 нм). Зондирующее излучение было поляризовано под углом 54.7° (так называемый магический угол) по отношению к возбуждающему излучению во избежание проявления в кинетиках процесса вращательной релаксации молекул порфирина [41]. Длительность аппаратной функции кинетического спектрометра составляла  $\sim 30$  пс на полувысоте. Кинетики абсорбционных изменений образцов аппроксимировались моделью в виде суммы экспонент методом наименьших квадратов, при этом проводилась деконволюция аппаратной функции из измеренных в эксперименте кинетик (в качестве аппаратной функции использовался гауссов импульс длительностью 27 пс на полувысоте).

## 3. Полученные результаты

На рис.2 приведены стационарные спектры электронного поглощения  $H_2TMPyP4$  в смеси с ДНК при  $r = 1:30$  и  $1:3$ , а также спектр поглощения свободного (не связанного с ДНК) порфирина в водном буфере. По сравнению со спектром свободного порфирина в смеси с ДНК как при  $r = 1:30$ , так и при  $r = 1:3$  наблюдаются заметное уширение и bathochromный сдвиг полосы поглощения  $Sore$  с 422 к 440 нм ( $r = 1:30$ ) и к 434 нм ( $r = 1:3$ ). Подобные спектральные изменения описаны в литературе и объяс-

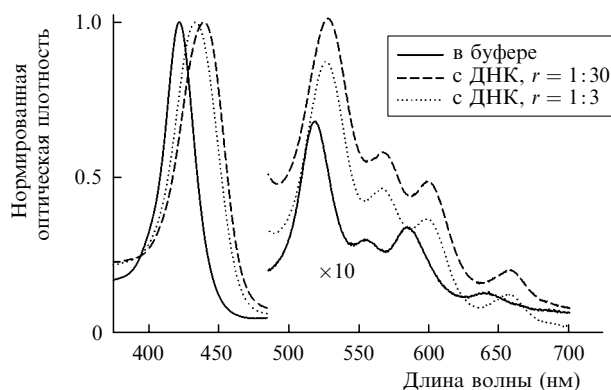


Рис.2. Спектры электронного поглощения свободного  $H_2TMPyP4$  (в водном буфере, сплошная линия) и  $H_2TMPyP4$  в смеси с ДНК при  $r = 1:30$  (штриховая линия) и  $1:3$  (пунктир).

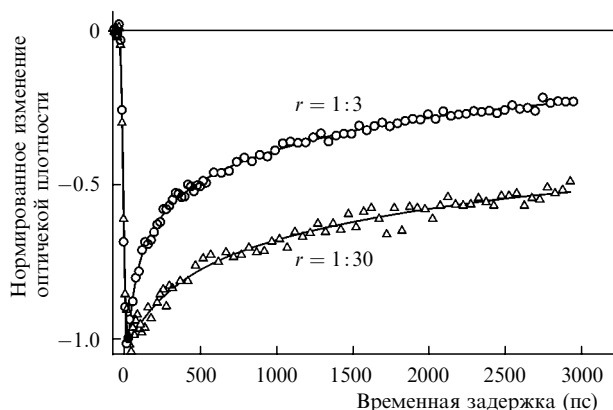


Рис.3. Кинетики затухания наведенного просветления для  $\text{H}_2\text{TMРuP}_4$  в смеси с ДНК при  $r = 1:30$  и  $1:3$ , полученные для длин волн зондирования 420–422 нм. Сплошные кривые – соответствующие экспоненциальные аппроксимации.

няются связыванием порфирина с ДНК двумя способами: интеркаляцией и встраиванием в бороздку [30]. Для нас особый интерес представляют различия в спектрах поглощения  $\text{H}_2\text{TMРuP}_4$  при связывании с ДНК для разных значений  $r$ . Как видно из рис.2, при уменьшении относительного количества ДНК в растворе (т.е. при переходе от  $r = 1:30$  к  $r = 1:3$ ) основное изменение в спектре поглощения заключается в том, что полоса поглощения  $S_{0re}$  смещается в коротковолновую область на  $\sim 6$  нм.

Кинетики затухания наведенного просветления в области полосы  $S_{0re}$  (зондирование на длинах волн 420–422 нм) для  $\text{H}_2\text{TMРuP}_4$  в смеси с ДНК при  $r = 1:30$  и  $1:3$  показаны на рис.3. Аналогичные результаты получены и при зондировании на длинах волн 440–445 нм (данные не приведены). На рис.4 для сравнения показана кинетика затухания наведенного просветления для свободного  $\text{H}_2\text{TMРuP}_4$  в водном буфере. В этом случае в рассматриваемом временном диапазоне 0–3 нс наблюдается лишь слабое затухание с постоянной времени более 1 нс, которое соответствует дезактивации  $S_1$ -состояния свободного порфирина (время жизни 4–5 нс [32, 36, 42–48]) путем преимущественно интеркомбинационной конверсии в  $T_1$ -состояние [36, 44]. В то же время для  $\text{H}_2\text{TMРuP}_4$ , связанного с ДНК, величина наведенного просветления за первые 3 нс уменьшается на 50%–85%.

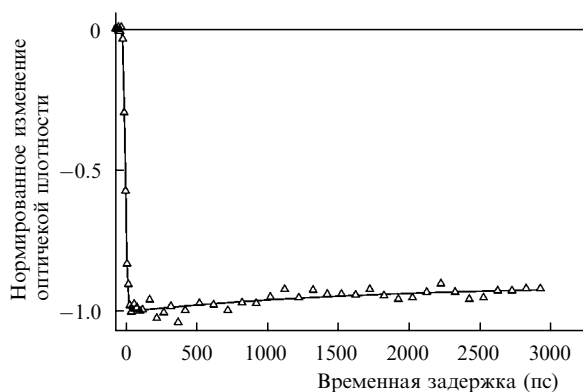


Рис.4. Кинетика затухания наведенного просветления для свободного  $\text{H}_2\text{TMРuP}_4$  (в водном буфере), полученная при длине волны зондирования 423 нм. Модельная кривая соответствует сумме медленно затухающей компоненты (постоянная времени более 1 нс, весовой вклад  $\sim 10\%$ ) и незатухающей компоненты ( $\sim 90\%$ ).

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что для  $\text{H}_2\text{TMРuP}_4$ , связанного с ДНК, при  $r = 1:30$  кинетики затухания наведенного просветления описываются двумя экспонентами с постоянными времени  $\tau_1 = 265 \pm 80$  пс (с весовым вкладом 19% при длине волны зондирования  $\lambda = 422$  нм либо 21% при  $\lambda = 445$  нм) и  $\tau_2 = 1.9 \pm 0.6$  нс (с весовым вкладом 38% при  $\lambda = 422$  нм и 65% при  $\lambda = 445$  нм) и незатухающей составляющей с весовым вкладом 42% ( $\lambda = 422$  нм) либо 14% ( $\lambda = 445$  нм). При  $r = 1:3$  затухание наведенного просветления  $\text{H}_2\text{TMРuP}_4$ , связанного с ДНК, происходит значительно эффективнее (см. рис.3). Вдобавок к двум компонентам затухания, имеющим постоянные времена, сравнимые с таковыми для случая  $r = 1:30$  ( $\tau_1 \sim 200$ –250 пс,  $\tau_2 \sim 1$ –2 нс), при  $r = 1:3$  обнаруживается ещё одна, более короткоживущая компонента.

В целом кинетики затухания наведенных абсорбционных изменений для порфирина, связанного с ДНК, при  $r = 1:3$  удовлетворительно описываются суммой трех экспонент при небольшом вкладе постоянной составляющей. Постоянные времена компонент затухания для  $r = 1:3$  оказались следующими:  $\tau_1 = 44 \pm 7$  пс (весовой вклад 31% при  $\lambda = 420$  нм и 32% при  $\lambda = 440$  нм),  $\tau_2 = 201 \pm 60$  пс (весовой вклад 22% при  $\lambda = 420$  нм и 23% при  $\lambda = 440$  нм) и  $\tau_3 = 1.5 \pm 0.3$  нс (весовой вклад 33% при  $\lambda = 420$  и 440 нм). Вклад незатухающей компоненты составил 14% при  $\lambda = 420$  нм и 11% при  $\lambda = 440$  нм.

#### 4. Обсуждение

Обнаруженный в стационарных абсорбционных измерениях коротковолновый сдвиг полосы поглощения  $S_{0re}$  на 6 нм при уменьшении относительной концентрации ДНК (см. рис.2) логично связать с уменьшением доли порфириновых молекул, интеркалированных в ДНК, за счет образования агрегатов порфирина вдоль наружной поверхности ДНК. Как было установлено в предшествующих исследованиях, в случае внешнего связывания  $\text{H}_2\text{TMРuP}_4$  с ДНК полоса поглощения  $S_{0re}$  характеризуется более коротковолновым положением максимума, чем при интеркаляции порфирина [30]. Аналогичный коротковолновый сдвиг полосы поглощения  $S_{0re}$  для  $\text{H}_2\text{TMРuP}_4$ , связанного с ДНК, при уменьшении относительного количества ДНК наблюдался в работах [38, 39] и был расценен как свидетельство агрегации молекул порфирина вдоль поверхности ДНК. Следует отметить, что при этом в спектре поглощения  $\text{H}_2\text{TMРuP}_4$  при  $r = 1:3$  отсутствуют такие характерные для агрегации порфирина в растворе признаки, как уширение полос поглощения и образование новых полос. Этот факт можно объяснить более упорядоченной структурой порфириновых агрегатов, образующихся вдоль внешней поверхности ДНК, которая служит структурообразующим остовом.

Прежде чем анализировать представленные на рис.3 и 4 экспериментальные результаты, следует отметить, что на исследованной в настоящей работе временной шкале затухание фотоиндуцированных изменений оптической плотности полностью обусловлено дезактивацией нижнего возбужденного  $S_1$ -состояния порфирина, в то время как нижнее возбужденное триплетное  $T_1$ -состояние порфирина, связанного с ДНК, в присутствии растворенного кислорода воздуха имеет время жизни единицы – десятки

микросекунд [36] и дает вклад в измеренные нами кинетики только в виде постоянной составляющей.

Присутствие в кривых, полученных при  $r = 1:30$ , компоненты с постоянной времени 200–250 пс указывает на значительно более быструю деактивацию  $S_1$ -состояния порфирина в этих условиях, чем считалось ранее на основе кинетических флуоресцентных исследований [36, 42]. Действительно, как было показано в данных работах, связывание  $H_2TMPyP4$  возле гуаниновых оснований ДНК либо  $poly(dG-dC)_2$  приводит к тушению  $S_1$ -состояния порфирина вследствие реакции фотоиндуцированного переноса электрона от гуанина на фотовозбужденный порфирин. При этом время жизни  $S_1$ -состояния  $H_2TMPyP4$ , измеренное флуоресцентными методами, сокращалось до  $\sim 2.5$  нс.

Обосновать ненаблюдение компоненты с длительностью 200–250 пс в кинетических флуоресцентных измерениях, проведенных в [36, 42], недостаточностью временного разрешения аппаратуры вряд ли возможно. Используемая в работе [42] аппаратура коррелированного по времени счета одиночных фотонов обеспечивала временное разрешение лучше 50 пс, что вкупе с достаточно большим числом накопленных отсчетов ( $\sim 10^6$ ) должно было без труда обеспечить разрешение упомянутой компоненты.

Мы полагаем, что в выполненных в настоящей работе пикосекундных абсорбционных экспериментах мы имеем дело с проявлением синглет-синглетной ( $S_1 - S_1$ ) аннигиляции энергии электронного возбуждения в молекулах порфирина, связанных с ДНК на сравнительно небольшом расстоянии друг от друга. Хотя при отношении  $r = 1:30$  между молекулами порфирина должны находиться в среднем 30 пар оснований (что эквивалентно расстоянию  $\sim 10$  нм [49]), нельзя исключить возможности более плотной локальной посадки порфирина на ДНК в силу флуктуации мест связывания. Более того, нельзя исключить и проявления начальной стадии агрегации молекул порфирина на ДНК уже при  $r = 1:30$ , например в виде образования отдельных димеров порфиринов, что невозможно наблюдать методами кругового дихроизма и стационарного поглощения.

Повышенной чувствительности метода кинетической абсорбционной спектроскопии (по сравнению с флуоресцентной) к проявлениям синглет-синглетной аннигиляции в молекулах порфирина, связанного с ДНК, способствует свойственная именно этому методу значительно большая концентрация возбужденных порфириновых молекул в образце. В наших экспериментах число молекул порфирина в возбужденном состоянии составляло десятки процентов от их общего количества, что обеспечивало, по сравнению с работой [42], различия в концентрациях возбужденных молекул на несколько порядков. Для «усиления» приведенной интерпретации заметим, что аналогичное различие параметров затухания возбужденного состояния в случае кинетической спектроскопии с мощным лазерным возбуждением по сравнению с кинетической флуоресцентной спектроскопией вследствие  $S_1 - S_1$ -аннигиляции было отмечено и в работе [33] при исследовании агрегатов порфиринов.

Таким образом, мы расцениваем результаты наших пикосекундных абсорбционных измерений как свидетельство того, что даже в условиях, при которых, согласно литературным данным, связанный с ДНК порфирин предполагается мономерным (т. е. при  $r = 1:30$ ), на-

блюдаются локальные места близкого расположения молекул порфирина. Эти участки вполне могут служить центрами роста крупномасштабных агрегатов порфирина при уменьшении количества ДНК в растворе.

С точки зрения изменения фотофизических свойств порфирина при агрегации логично ожидать существенного сокращения времени жизни возбужденных состояний (как синглетного, так и триплетного) при образовании стопкообразных агрегатов на наружной поверхности ДНК вследствие синглет-синглетной аннигиляции энергии электронного возбуждения. Поэтому появившаяся в кинетике деактивации  $H_2TMPyP4$  в смеси с ДНК при  $r = 1:3$  ( $\tau \sim 44$  пс, рис.3) дополнительную быструю компоненту логичнее всего приписать именно тем порфириновым молекулам, которые формируют стопкообразные агрегаты вдоль цепочки ДНК.

Специально акцентируем внимание на том, что отмеченное ускорение деактивации  $S_1$ -состояния порфирина провоцируется именно уменьшением содержания ДНК в растворе, поскольку при  $r = 1:30$ , т. е. когда концентрация пар оснований ДНК превышает концентрацию порфирина в 30 раз, в кинетиках затухания наведенного просветления компонента с  $\tau = 44 \pm 7$  пс не обнаруживается (см. рис.3). Также нет никаких признаков агрегации и тушения  $S_1$ -состояния порфирина (при той же концентрации) в буферном растворе в отсутствие ДНК, что хорошо согласуется с литературными данными. Как видно из рис.4, в этом случае при аналогичных концентрациях порфирина наблюдается лишь незначительное затухание наведенного просветления порфирина с постоянной времени более 1 нс, что согласуется с известным из литературы временем жизни  $S_1$ -состояния, равным  $\sim 4.5$  нс [32, 36, 42–48]. Наше предположение о том, что в присутствии ДНК при  $r = 1:3$  в кинетических измерениях мы наблюдаем влияние именно агрегации  $H_2TMPyP4$ , хорошо согласуется с результатами выполненных стационарных абсорбционных измерений, указывающих на увеличение относительного количества порфирина, связанного на внешней поверхности ДНК при переходе от  $r = 1:30$  к  $r = 1:3$ .

Малое время жизни возбужденного  $S_1$ -состояния агрегированного порфирина ( $\sim 44$  пс) неизбежно приводит к небольшому выходу долгоживущего (триплетного) состояния связанного с ДНК порфирина и к уменьшению эффективности переноса электрона между гуанином и порфирином. Полученный нами весовой вклад незатухающей составляющей в общие кинетики затухания наведенного просветления для  $H_2TMPyP4$  с ДНК при  $r = 1:3$  составляет 11%–14%, что можно считать грубой оценкой квантового выхода образования триплетного состояния (точнее, его верхней границей). Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами, достигнутыми в работе [39] методами микросекундной абсорбционной спектроскопии.

## 5. Заключение

Результаты, полученные в настоящей работе для случая комплекса  $H_2TMPyP4$  с ДНК при  $r = 1:30$  (когда связанный с ДНК порфирин предполагается мономерным), дают основания предполагать наличие локальных участков с близким расположением молекул порфирина на поверхности ДНК. При агрегации молекул порфирина на поверхности ДНК ( $r = 1:3$ ) обнаруженная в кинетиках

затухания фотоиндуцированных изменений поглощения дополнительная быстрая компонента с постоянной времени  $44 \pm 7$  пс соответствует, вероятнее всего, дезактивации возбужденного  $S_1$ -состояния агрегированного порфирина.

Авторы выражают признательность С.И.Шишпоренок за помощь в приготовлении образцов и измерениях стационарных спектров поглощения и проф. П.-И.Турпену (Университет им. Пьера и Марии Кюри, Париж, Франция) за ценные замечания при обсуждении результатов. Работа выполнялась при финансовой поддержке Белорусской государственной программы фундаментальных исследований (тема «Спектр-06»), NATO Public Diplomacy Division (грант PST.CLG.980203) и Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (проекты Ф04-274 и Б04МС-015).

1. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьёв К.Н. *Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений* (Минск: Наука и техника, 1968).
2. *Porphyrins and metalloporphyrins*. Smith K.M. (Ed) (Amsterdam: Elsevier, 1975).
3. Джагаров Б.М., Гуринович Г.П. В кн.: *Возбужденные молекулы. Кинетика превращений*. Под ред. А.А.Красновского (Л.: Наука, 1982).
4. *Порфирины: структура, свойства, синтез*. Под ред. Н.С.Ениколопян (М.: Наука, 1985).
5. *Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение*. Под ред. Н.С. Ениколопян (М.: Наука, 1987).
6. *Успехи химии порфиринов. Том 1*. Под ред. О.А.Голубчикова (С.-Пб.: НИИ химии СПбГУ, 1997).
7. *Успехи химии порфиринов. Том 2*. Под ред. О.А.Голубчикова (С.-Пб.: НИИ химии СПбГУ, 1999).
8. *Успехи химии порфиринов. Том 3*. Под ред. О.А.Голубчикова (С.-Пб.: НИИ химии СПбГУ, 2001).
9. *Успехи химии порфиринов. Том 4*. Под ред. О.А.Голубчикова (С.-Пб.: НИИ химии СПбГУ, 2004).
10. Kvam E., Moan J. *Photochem. Photobiol.*, **52**, 769 (1990).
11. Ali H., van Lier J.E. *Chem. Rev.*, **99**, 2379 (1999).
12. Henderson B.W., Dougherty T.J. *Photochem. Photobiol.*, **55**, 145 (1992).
13. Миронов А.Ф. В кн.: *Успехи химии порфиринов. Том 1*. Под ред. О.А. Голубчикова (С.-Пб.: НИИ химии СПбГУ, 1997, с. 357).
14. Решетников А.В., Швец В.И., Пономарев Г.В. В кн.: *Успехи химии порфиринов. Том 2*. Под ред. О.А.Голубчикова (С.-Пб.: НИИ химии СПбГУ, 1999, с. 70).
15. Pandey R.K., Zheng G., in: *The Porphyrin Handbook. Vol. 6 / Applications: Past, Present and Future*. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. (Eds). (San Diego: Academic Press, 2000, p. 157).
16. Евстигнеева Р.П. В кн.: *Успехи химии порфиринов. Том 3*. Под ред. О.А.Голубчикова (С.-Пб.: НИИ химии СПбГУ, 2001, с. 150).
17. Миронов А.Ф. В кн.: *Успехи химии порфиринов. Том 4*. Под ред. О.А.Голубчикова (С.-Пб.: НИИ химии СПбГУ, 2004, с. 271).
18. Ziolkowski P. В кн.: *Успехи химии порфиринов. Том 4*. Под ред. О.А.Голубчикова (С.-Пб.: НИИ химии СПбГУ, 2004, с. 293).
19. Kasturi C., Platz M.S. *Photochem. Photobiol.*, **56**, 427 (1992).
20. Merchat M., Spikes J.D., Bertoloni G., Jori G. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **35**, 149 (1996).
21. Li H., Fedorova O.S., Grachev A.N., Trumble W.R., Bohach G.A., Czuchajowski L. *Biochim. Biophys. Acta*, **1354**, 252 (1997).
22. Rovaldi C.R., Pievsky A., Sole N.A., Friden P.M., Rothstein D.M., Spacciapoli P. *Antimicrob. Agents Chemother.*, **44**, 3364 (2000).
23. Valles M.A. В кн.: *Успехи химии порфиринов. Том 3*. Под ред. О.А.Голубчикова (С.-Пб.: НИИ химии СПбГУ, 2001, с. 179).
24. Grandadam M., Ingrand D., Hureau J.-M., Aveline B., Delgado O., Vever-Bizet C., Brault D. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **31**, 171 (1995).
25. Vever-Bizet C., Boutorine A.S., Delgado O., Brault D., Hélène C. *FEBS Lett.*, **462**, 467 (1999).
26. Winfree E., Liu F., Wenzler L.A., Seeman N.C. *Nature*, **394**, 539 (1998).
27. Braun E., Eichen Y., Sivan U., Ben-Yoseph G. *Nature*, **391**, 775 (1998).
28. Furukawa M., Tanaka H., Kawai T. *J. Chem. Phys.*, **115**, 3419 (2001).
29. Fiel R.J., Howard J.C., Mark E.H., Datta-Gupta N. *Nucleic Acids Res.*, **6**, 3093 (1979).
30. Pasternack R.F., Gibbs E.J., Villafranca J.J. *Biochemistry*, **22**, 2406 (1983).
31. Pasternack R.F., Gibbs E.J., Villafranca J.J. *Biochemistry*, **22**, 5409 (1983).
32. Maiti N.C., Mazumdar S., Periasamy N. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1528 (1998).
33. Khairutdinov R.F., Serpone N. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 761 (1999).
34. Kano K., Fukuda K., Wakami H., Nishiyabu R., Pasternack R.F. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7494 (2000).
35. Micali N., Romeo A., Lauceri R., Purrello R., Mallamace F., Scolaro L.M. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9416 (2000).
36. Chirvony V.S., Galievsky V.A., Kruk N.N., Dzhagarov B.M., Turpin P.-Y. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **40**, 154 (1997).
37. Uno T., Hamasaki K., Tanigawa M., Shimabayashi S. *Inorg. Chem.* **36**, 1676 (1997).
38. Gandini S.C.M., Borissevitch I.E., Perussi J.R., Imasato H., Tabak M. *J. Luminescence*, **78**, 53 (1998).
39. Borissevitch I.E., Gandini S.C.M. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **43**, 112 (1998).
40. Галиевский В.А. *Автореферат канд. дис.* (Минск, Ин-т молекулярной и атомной физики, 2000).
41. Sazanovich I.V., Ganzha V.A., Dzhagarov B.M., Chirvony V.S. *Chem. Phys. Lett.*, **382**, 57 (2003).
42. Сазанович И.В., Петров Е.П., Чирвоный В.С. *Оптика и спектроскопия* (в печати).
43. Vergeldt F.J., Koehorst R.B.M., van Hoek A., Schaafsma T. *J. Phys. Chem.*, **99**, 4397 (1995).
44. Kalyanasundaram K. *Inorg. Chem.*, **23**, 2453 (1984).
45. Liu Y., Koningstein J.A., Yevdokimov Y. *Can. J. Chem.* **69**, 1791 (1991).
46. Kemnitz K., Sakaguchi T. *Chem. Phys. Lett.*, **169**, 497 (1992).
47. Jasuja R., Jameson D.M., Nishijo C.K., Larsen R.W. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1444 (1997).
48. Ito A.S., Azzellini G.C., Silva S.C., Serra O., Szabo A.G. *Biophys. Chem.*, **45**, 79 (1992).
49. Cantor C.R., Schimmel P.R. *Biophysical Chemistry. Part I. The Conformation of Biological Macromolecules* (San Francisco: W.H. Freeman and Company, 1980).