

УДК 535.37+541.65+543.4

Н.Н. Крук, зав. кафедрой физики, д-р физ.-мат. наук;  
 И. В. Вершиловская, ассист., канд. биол. наук (БГТУ, г. Минск);  
 Т. Нго, исследователь, канд. хим. наук  
 (Национальный институт материаловедения, г. Цукуба, Япония);  
 И. Г. Щерблыкин, проф., канд. физ.-мат. наук  
 (Университет Лунда, г. Лунд, Швеция);  
 В. Дехаен, зав. кафедрой, канд. хим. наук  
 (Католический университет Лёвена, г. Лёвен, Бельгия);  
 В. Маес, проф., канд. хим. наук  
 (Хассельтский университет, г. Хассельт, Бельгия)

### **ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ И ПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ СМЕШАННЫХ 5,10,15,20-АРИЛПОРФИРИНОВ**

Исследована флуоресценция свободных оснований, монопротонированных и дважды протонированных форм смешанных фенил-мезитил 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов – с  $\text{Mez}_4$ ,  $\text{Mez}_3\Phi$ ,  $\text{Mez}_2\Phi_2$ -*транс*,  $\text{Mez}_2\Phi_2$ -*цис*,  $\text{Mez}\Phi_3$  и  $\Phi_4$  архитектурой замещения ( $\text{Mez}$  = мезитил,  $\Phi$  = фенил). 5,10,15,20-тетрамезитилпорфирин ( $\text{Mez}_4$ ) и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин ( $\Phi_4$ ) являются представителями т стерически затрудненных и свободных *мезо*-арилзамещенных порфиринов. Будучи неразличимыми в форме свободного основания, эти соединения теряют свои сходства при протонировании. Нами обнаружено, что для стабилизации монопротонированной формы достаточно одной стерически затрудненной группы. Рост числа мезитильных заместителей приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции для всех протонированных форм. При последовательном замещении мезитильных групп на фенильные наблюдается аддитивный характер спектральных изменений для свободных оснований, тогда как для протонированных форм обнаружено их скачкообразное изменение при переходе от *транс*- к *цис*-форме у дважды замещенных соединений на фоне постепенного аддитивного изменения до и после этого скачка. Такая особенность объясняется конформационным переходом протонированного тетрапиррольного макроцикла. Эти две молекулярные конформации характеризуются разным взаимодействием двух одноэлектронных ( $a_{1u}, e_g$ ) и ( $a_{2u}, e_g$ ) конфигураций, что приводит к изменению их вкладов в формирование электронных переходов.