

УДК 535.37+541.65+543.4

Н. Н. Крук, И. В. Вершиловская

**ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ  
СМЕШАННЫХ 5,10,15,20-ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ**

*Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а,  
220006 Минск, Беларусь  
[m.kruk@belstu.by](mailto:m.kruk@belstu.by)*

Совокупность полученных к настоящему времени экспериментальных данных показывает, что физико-химические свойства и оптические характеристики тетрапиррольных соединений и супрамолекулярных систем, включающих тетрапиррольные хромофоры, в которых тетрапиррольные макроциклы связываются с соседними молекулярными фрагментами посредством арильных спейсеров, существенно зависят от степени свободы ароматических арильных заместителей. Показано, что, варьируя количество заместителей (спейсеров) и/или их тип, можно добиться плавного изменения фотофизических и люминесцентных характеристик молекул в требуемом направлении. Особенно это важно в случае формирования протонированных форм тетрапиррольных молекул, поскольку их формирование сопряжено с существенным искажением планарности макроцикла и формированием так называемых неплоских конформеров седлообразного типа. Для арильных заместителей, характеризующихся высокой степенью стерических взаимодействий с макроциклом из-за наличия объемных групп в одном или обоих *para*-положениях арильных фрагментов, степень седлообразного искажения макроцикла оказывается существенно ниже [1]. При этом становится возможным стабилизировать монопротонированную форму порфирина, в отличие от молекулы 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, для которого формирование монопротонированной формы в обычных условиях не наблюдается. Очевидно, что в случае замещений, обеспечивающих смешанное стерически затрудненное и стерически свободное вращение арильных заместителей, следует ожидать более сложную спектральную картину [2]. Вместе с тем, последовательное изменение величины стерических взаимодействий в таких системах может обеспечить условия для плавного изменения их кислотно-основных, фотофизических и спектрально-люминесцентных характеристик. Введение стерически затрудненных арильных заместителей окажет влияние на синергизм взаимного влияния наклона пиррольных колец и поворота арильных колец на величину и характер седлообразных искажений тетрапиррольного макроцикла [3].

Для установления закономерностей влияния вращательной степени свободы арильных заместителей на флуоресцентные характеристики и кислотно-основные свойства *мезо*-замещенных порфиринов нами выбрана серия смешанных 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов, со строением  $A_4$ ,  $A_3B$ ,  $A_2B_2$ -*цис*,  $A_2B_2$ -*транс*,  $AB_3$  и  $B_4$ , где А – фенил, В – мезитил (2,4,6-метил-фенил). Исследование флуоресцентных характеристик порфиринов данной серии показало, что форма спектров флуоресценции и ее

квантовый выход близки для свободных оснований, однако для моно- и дважды протонированных форм наблюдаются существенные различия (Таблица 1).

Таблица 1. Флуоресцентные характеристики свободных оснований, моно- и дважды протонированных форм смешанных 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов.

Архитектура	Форма	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ , нм		$\Phi_{\text{фл}} \times 10^2$
		$Q_x(0,0)$	$Q_x(1,0)$	
A <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> П	651,0	717,0	9,0
	H <sub>3</sub> П <sup>+</sup>	-	-	-
	H <sub>4</sub> П <sup>2+</sup>	687,0	~750,0	10,5
A <sub>3</sub> B	H <sub>2</sub> П	649,0	717,0	7,0
	H <sub>3</sub> П <sup>+</sup>	666,0	~715,0	6,0
	H <sub>4</sub> П <sup>2+</sup>	676,0	~740,0	10,2
A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> - <i>цис</i>	H <sub>2</sub> П	649,0	717,0	6,6
	H <sub>3</sub> П <sup>+</sup>	656,0	~710,0	10,0
	H <sub>4</sub> П <sup>2+</sup>	667,0	~725,0	17,6
A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> - <i>транс</i>	H <sub>2</sub> П	649,0	717,0	6,6
	H <sub>3</sub> П <sup>+</sup>	653,0	~710,0	13,5
	H <sub>4</sub> П <sup>2+</sup>	667,0	~720,0	21,0
AB <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> П	649,0	717,0	7,1
	H <sub>3</sub> П <sup>+</sup>	647,0	694,0	13,0
	H <sub>4</sub> П <sup>2+</sup>	657,0	715,0	21,5
B <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> П	649,0	717,0	8,9
	H <sub>3</sub> П <sup>+</sup>	638,0	693,0	22,3
	H <sub>4</sub> П <sup>2+</sup>	649,0	705,0	16,5

Представленные результаты показывают, что тенденции изменения флуоресцентных характеристик смешанных 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов могут быть предсказаны на основании архитектуры периферического замещения. Увеличение количества *орто*-замещенных арильных фрагментов приводит к стабилизации монопротонированной формы и росту квантового выхода флуоресценции моно- и дважды протонированных форм.

- [1] Presselt, M. Quantum chemical insights into the dependence of porphyrin basicity on the *meso*-aryl substituents: thermodynamics, buckling, reaction sites and molecular flexibility / M. Presselt [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. - V. 17, № 21. – p. 14096 – 14106.
- [2] Вершиловская, И. В. Кислотно-основные и фотофизические свойства асимметричных дендримеров с порфириновым ядром / И. В. Вершиловская, Н. Н. Крук // Труды БГТУ, Химия и технология органических веществ, материалов и изделий. – 2015. – № 4 (177). – с. 19 - 23.
- [3] Kruk, M. M. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins / M. M. Kruk, A. S. Starukhin, W. Maes // Macroheterocycles. – 2011. - V. 4, № 2. – p. 69 – 79.