

Студ. В. В. Синявский

Науч. рук. зав. кафедрой физики, д. ф.-мат. наук Н. Н. Крук
(кафедра физики, БГТУ)

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ МОЛЕКУЛ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

Известно, что тетрапиррольные молекулы способны к специфическим межмолекулярным взаимодействиям, которые включают хелатирование ионов металлов свободными основаниями, аксиальное лигандирование хелатированного макроциклом иона металла, процессы протонирования и депротонирования макроциклического ядра, кулоновские взаимодействия протонированного или депротонированного ядра макроцикла, кулоновские взаимодействия ионизированных периферических заместителей. Эти свойства тетрапиррольных соединений лежат в основе создания на их базе молекулярных сенсорных устройств и молекулярных зондов [1,2].

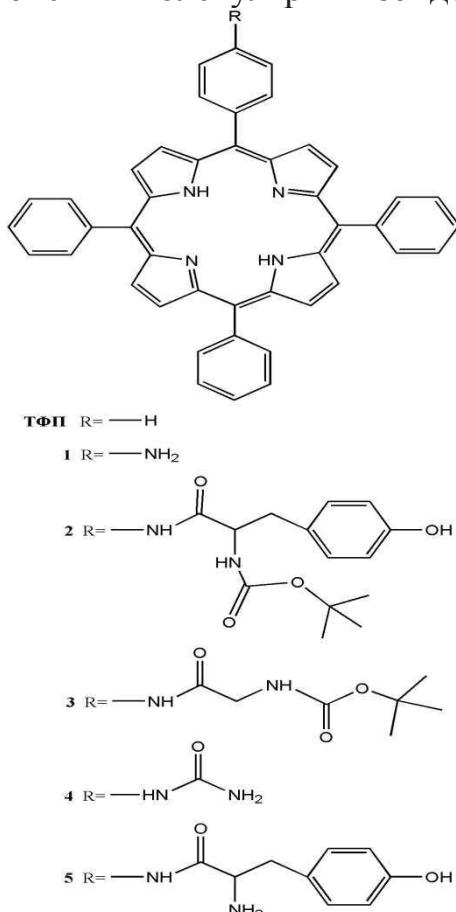


Рисунок 1 – Структура исследованных соединений

в электронных спектрах поглощения по сравнению с молекулой **ТФП**

430

обнаруживает соединение 1, для которого максимумы поглощения чисто электронных переходов $Q_x(0,0)$ и $Q_y(0,0)$ сдвигаются на 2 и 6 нм соответственно. Для остальных соединений эти сдвиги не превышают 0,5 и 1,5 нм. Показано, что конформационная гетерогенность, обусловленная большим количеством степенной свободы периферических заместителей, в спектрах поглощения и флуоресценции не проявляется. Так, например, полуширины полос в спектрах поглощения и флуоресценции соединения 5 в пределах ошибки измерения остаются такими же, как у молекулы **ТФП**, что указывает на отсутствие дополнительного источника неоднородного уширения (рис.2). Для других производных полуширина полос также оказалась равной полуширине полос молекулы **ТФП**.

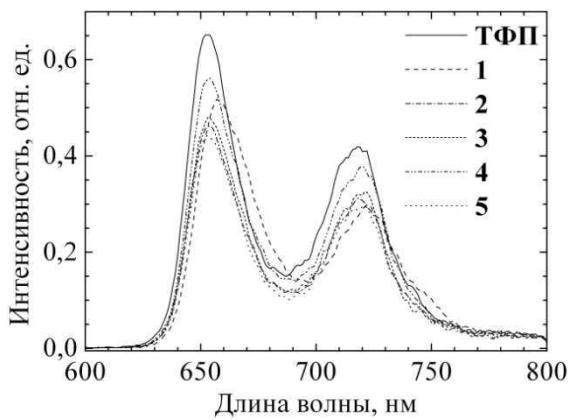


Рисунок 2 – Спектры флуоресценции соединений 1–5 и молекулы ТФП. Длина волны возбуждения 490 нм

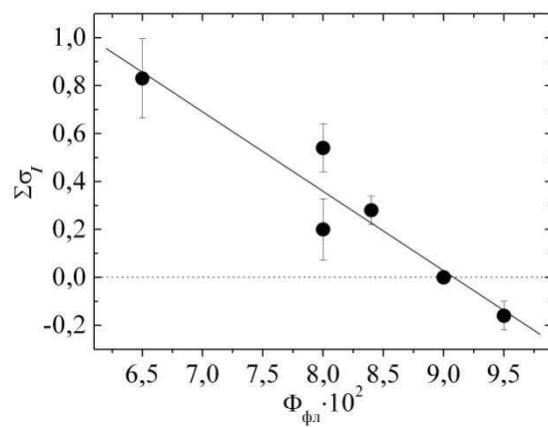


Рисунок 3 – Зависимость рассчитанной константы Гамметта σ_l para-заместителя от величины $\Phi_{\text{фл}}$

На рис. 3 приведен график зависимости рассчитанной суммарной константы Гамметта заместителя в *para*-положении фенильного кольца от квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ для исследованных соединений. Очевидно, что между двумя величинами существует однозначная корреляция. Известно, что присоединение электроноакцепторных заместителей к тетрапиррольному макроциклу приводит к тушению флуоресценции посредством формирования нового канала безызлучательной дезактивации – переноса электрона. В ряду исследованных соединений порфирина **3** характеризуется максимальной суммарной константой Гамметта $\sigma_l = 0,83$. Соответственно, квантовый выход флуоресценции порфирина **3** оказался почти на 30% меньше, чем у **ТФП**.

Для NH₂-замещенного порфирина **1** вклад резонансной составляющей существенно больше, отношение A(0,0)/A(1,0) увеличивается до 0,63 по сравнению со значением 0,52 для молекулы **ТФП**. В то же время линейная корреляция индуктивной константы Гаммета σ_I и квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ (рис. 5), при расчете которой для NH₂-группы использовалось значение $\sigma_I = -0,16$, дает основание предположить, что индуктивный эффект играет определяющую роль в тушении флуоресценции порфирина по каналу переноса заряда с макроцикла на заместитель. В то же время спектральные характеристики, определяемые положением π -орбиталей макроцикла, зависят от резонансных взаимодействий.

Таким образом, анализ результатов исследования спектрально-люминесцентных характеристик семейства асимметрично замещенных производных молекулы 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, полученных путем присоединения заместителей в *пара*-положение одного из фенильных фрагментов, показывает, что экспериментальные данные могут быть объяснены электронными эффектами замещения. Молекулярная конформация заместителей на спектрально-люминесцентные свойства изученных соединений не оказывает заметного влияния. Предложено, что тушение флуоресценции молекул порфиринов посредством переноса электрона с тетрапиррольного макроцикла на электроноакцепторные периферические заместители контролируется индуктивными эффектами. Снижение (с учетом архитектуры периферического замещения) молекулярной симметрии молекулы при переходе от молекулы **ТФП** (точечная группа симметрии D_{2h}) к соединениям **1–5** (точечная группа симметрии C_s) не сказывается на спектрально-люминесцентных характеристиках порфиринов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Xie, Y. Porphyrin colorimetric indicators in molecular and nano-architectures / Y. Xie [et al.] // J. Nanosci. Nanotechn. – 2007. – Vol. 7, no. 9. – P. 2969–2993.
- 2 Эггинс, Б. Химические и биологические сенсоры; пер. с англ. / Б. Эггинс. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
- 3 Lyubimtsev, A. Synthesis and photophysical properties of low symmetrical porphyrin-amino acid conjugates and their Zn complexes / A. Lyubimtsev [et al.] // Macroheterocycles. – 2018. – Vol. 11, no. 1, – P. 103–110.