

И. В. Вершиловская, кан. биол. наук, ассист.,  
Н. Н. Крук, док. физ.-мат. наук, зав. кафедрой  
(БГТУ, г. Минск);

Л. А. Люлькович, инженер-технолог  
(РУП «Белмедпрепараты», г. Минск)

**ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОЗАМЕЩЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ  
СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ 21-ТИА-  
И 21,23-ДИТИА-5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА  
В РАСТВОРАХ**

Гетеропорфирины - это соединения порфиринового ряда, в которых одно или несколько пиррольных колец заменены на пятичленные циклические фрагменты, содержащие другие гетероатомы, например, S или O. Они содержат 26  $\pi$ -электронов в сопряженной макроциклической системе, удовлетворяющих правилу ароматичности Хюккеля ( $4n+2$ ), и их спектрально-люминесцентные свойства в целом сохраняют преемственность по отношению к порфиринам [1]. Впервые гетеропорфирины были синтезированы более 50 лет назад и с тех пор в вопросах их синтеза, формирования ковалентно и нековалентно связанных мультимолекулярных ансамблей на основе гетеропорфиринов, хелатирования гетеропорфиринами ионов металлов достигнут значительный прогресс и опубликовано большое число научных работ [1]. Вместе с тем, ряд фундаментальных вопросов, касающихся электронной структуры, кислотно-основных свойств в основном и возбужденных состояниях, формирования каналов дезактивации энергии электронного возбуждения в гетеропорфиринах к настоящему времени являются малоисследованными. В данной работе изучены спектрально-люминесцентные характеристики 21-тиа-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина ( $SN_3$ -ТФП) и 21,23-дитиа-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина ( $S_2N_2$ -ТФП) в дихлорметане с использованием методов абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции растворов исследуемых порфиринов регистрировали на спектрофлуорометре СМ2203 (ЗАО «Солар», Беларусь). Квантовый выход флуоресценции измеряли относительным способом [2]. В качестве эталонного соединения использовали свободное основание 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина ( $N_4$ -ТФП), для которого величина квантового выхода флуоресценции  $\Phi_{фл} = 0,09$  [2].

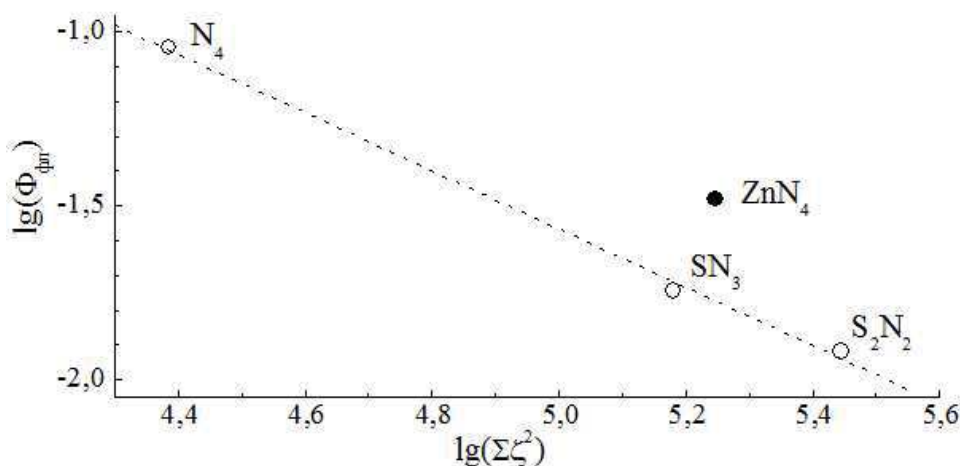
Анализ электронных спектров поглощения исследуемых соединений показал значительный батохромный сдвиг длинноволновой

$Q_x(0,0)$  полосы поглощения на  $700 \text{ см}^{-1}$  и  $1112 \text{ см}^{-1}$  для тиа- и дитиа-замещенных порфиринов соответственно по сравнению с  $N_4$ -ТФП. Несколько меньшие батохромные сдвиги величиной  $586$  и  $908 \text{ см}^{-1}$  испытывает полоса  $Sore$ . В то же время для  $Q_y(0,0)$  полосы наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг. Кроме сдвигов полос следует отметить изменения относительных интенсивностей полос поглощения. Рассмотрение полученных качественных и количественных спектральных изменений с точки зрения четырехорбитальной модели Гутермана [3] позволило объяснить их не только существенными различиями в положении молекулярных орбиталей у гетеропорфиринов по сравнению с порфирином (различным конфигурационным составом электронных переходов), но и разным характером конфигурационного взаимодействия.

Спектры флуоресценции гетерозамещенных порфиринов показали длинноволновый сдвиг положения полос, а также прогрессивное увеличение стоксова сдвига, которое можно объяснить большей стабилизацией возбужденного  $S_1$ -состояния по сравнению с основным.

В литературе отмечено усиление тушения флуоресценции в гетеропорфиринах по сравнению с порфиринами с такой же архитектурой периферического замещения [1]. Гетероатомы таких порфиринов существенно различаются по величине константы спин-орбитальной связи  $\zeta$  [4]. Поскольку как в порфиринах, так и в гетеропорфиринах доминирующим каналом внутримолекулярной дезактивации энергии электронного возбуждения является интеркомбинационная  $S_1 \rightarrow T_1$ , конверсия, то увеличение ее константы скорости при усилении спин-орбитального взаимодействия приведет к тушению флуоресценции. Таким образом, в исследуемых соединениях в величину квантового выхода флуоресценции  $\Phi_{фл}$  основной вклад вносит константа скорости интеркомбинационной конверсии  $k_{S_1T_1}$  и именно она зависит от величины спин-орбитального взаимодействия. На рисунке представлена зависимость квантового выхода флуоресценции исследуемых соединений от суммы квадратов констант спин-орбитальной связи  $\Sigma \zeta^2$  в двойных логарифмических координатах. Анализ полученной зависимости показывает, что тушение флуоресценции при переходе от  $N_4$ -ТФП к  $SN_3$ -ТФП и далее к  $S_2N_2$ -ТФП действительно объясняется усилением спин-орбитального взаимодействия в макроцикле. В выбранной системе координат точка для металлокомплекса  $Zn$ -ТФП, в котором спин-орбитальное возмущение в ядре макроцикла создается четырьмя гетероатомами азота и ионом цинка, т.е.  $ZnN_4$ , располагается выше полученной нами зависимости для гетеропорфиринов, у кото-

рых спин-орбитальное возмущение создается атомом серы, который находится в составе  $\pi$ -сопряженной макрогетероциклической системы. Таким образом, можно предположить, что если источник спин-орбитального возмущения находится в составе  $\pi$ -сопряженной системы макроцикла, то эффективность спин-орбитальных взаимодействий резко возрастает.



**Рисунок** Зависимость квантового выхода флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$  исследуемых соединений от  $\Sigma z^2$  в двойных логарифмических координатах

В работе впервые установлено, что тушение флуоресценции гетеропорфиринов обусловлено эффектом внутреннего тяжелого атома, в качестве которого выступает гетероатом тиофенового кольца.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Heteroatom-containing porphyrin analogues / T. Chatterjee [et al.] // *Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 117. – P. 3254–3328.
2. Spectral-luminescent properties of meso-tetraarylporphyrins revisited: The role of aryl type, substitution pattern and macrocycle core protonation / I. V. Vershilovskaya [et al.] // *Macroheterocycles.* – 2017. – Vol. 10. – P. 257–267.
3. Gouterman M. Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings / M. Gouterman // *The Porphyrins* / Ed. By D. Dolphin. – New York, 1978. – Vol. 3. – P. 1–165.
4. Murov, S. L. Handbook of photochemistry / S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug // 2-nd ed. New-York: Marcel Dekker. – 1993. – 420 p.