

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 21-ТИА- И 21,23-ДИТИА-5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА В РАСТВОРАХ

Вершиловская И.В.¹, Люлькович Е.С.^{1,2}, Пуховская С.Г.³, Иванова Ю.Б.⁴,
Плотникова А.О.³, Крук Н.Н.¹

¹ Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

² РУП «Белмедпрепараты», Минск, Беларусь

³ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

⁴ Институт химии растворов имени Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

В настоящей работе изучены спектрально-люминесцентные характеристики 21-тиа-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (SN₃-ТФП) и 21,23-дитиа-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (S₂N₂-ТФП) в дихлорметане при температуре 293 К с использованием методов абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. Исследуемые вещества SN₃-ТФП и S₂N₂-ТФП были синтезированы по предложенной ранее методике [1] и представляют собой соединения порфиринового ряда, в которых соответственно одно (SN₃-) и два (S₂N₂-) пиррольных кольца заменены на пятичленные циклические фрагменты, содержащие в качестве гетероатома серу. В качестве эталонного соединения использовали свободное основание 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (N₄-ТФП).

Анализ электронных спектров поглощения показал значительный батохромный сдвиг длинноволновой Q_x(0,0) полосы поглощения на 700 см⁻¹ и 1112 см⁻¹ для тиа- и дитиа-замещенных порфиринов соответственно по сравнению с N₄-ТФП. Несколько меньшие батохромные сдвиги величиной 586 и 908 см⁻¹ испытывает полоса Core. В то же время для Q_y(0,0) полосы наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг. Следует отметить, что сдвиги полос поглощения сопровождались изменением их относительных интенсивностей. Рассмотрение полученных качественных и количественных спектральных изменений с точки зрения четырехорбитальной модели Гоутермана [2] позволяет объяснить их не только различным конфигурационным составом электронных переходов, но и разным характером конфигурационного взаимодействия. Длинноволновой сдвиг полос в спектрах флуоресценции гетеропорфиринов отражает уменьшение энергии нижнего возбужденного синглетного S₁-состояния. При этом следует отметить прогрессивное увеличение сдвига Стокса (215 и 303 см⁻¹ для SN₃- и S₂N₂-ТФП соответственно), которое можно объяснить большей стабилизацией возбужденного S₁-состояния по сравнению с основным.

В гетеропроизводных порфиринов отмечено усиление тушения флуоресценции по сравнению с порфиринами с такой же архитектурой периферического замещения. Гетероатомы существенно различаются по величине константы спин-орбитальной связи κ . Поэтому нами была проанализирована зависимость квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ исследуемых соединений от суммы квадратов констант спин-орбитальной связи гетероатомов в ядре макроцикла (т.е. N₄, SN₃, S₂N₂) κ^2 в двойных логарифмических координатах. Линейный характер полученной зависимости показывает, что тушение флуоресценции при переходе от N₄-ТФП к SN₃-ТФП и далее к S₂N₂-ТФП объясняется усилением спин-орбитального взаимодействия в макроцикле. Очень хорошая аппроксимация линейной функцией показывает, что этот канал тушения является доминирующим, а все другие возможные факторы следует считать второстепенными.

Библиографические ссылки

1. Gupta I., Ravikanth M. Recent developments in heteroporphyrins and their analogues // Coord. Chem. Rev. 2006. Vol. 250. P. 468-518.
2. Gouterman M. Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings // The Porphyrins: Vol. 3. Ed. by D. Dolphin. New York. 1978. P. 1-165.