

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 21-ТИА-5,10,15,20-ТЕТРА-(4-СУЛЬФОФЕНИЛ)-ПОРФИРИНА: РОЛЬ ГЕТЕРОЗАМЕЩЕНИЯ И ГАЛОХРОМИИ

Т. С. Жебит¹, А. Д. Мельник¹, С. Г. Пуховская², Ю. Б. Иванова^{2,3}, Н. Н. Крук^{1*}

УДК 535.37+539.19

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-1-35-42>

¹ Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь; e-mail: krukmikalai@yahoo.com

² Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия; e-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru

³ Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской АН,
Иваново, Россия; e-mail: jjiv@yandex.ru

(Поступила 20 декабря 2021)

Проведено сравнительное исследование спектрально-люминесцентных характеристик гидрофильных 21-тиа-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина и 5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина в растворах при температуре 293 К. Обнаружены особенности галохромных эффектов, обусловленные заменой в макроцикле пиррольного кольца тиофеновым. Установлено, что многоцентровые возмущения на периферии и в ядре макроцикла приводят к модулированию спин-орбитального взаимодействия, которое проявляется в изменении эффективности тушения флуоресценции. Показано, что флуоресценция дважды протонированной формы гетеропорфирина тушится по сравнению со свободным основанием, в то время как у дважды протонированной формы порфирина наблюдается разгорание флуоресценции.

Ключевые слова: гетеропорфирины, галохромия, протонирование, спектр поглощения, флуоресценция, спин-орбитальное взаимодействие.

The comparative study of the spectral-luminescent properties of hydrophilic 21-thia-5,10,15,20-tetra-(4-sulfonatophenyl)-porphyrin and 5,10,15,20-tetra-(4-sulfonatophenyl)-porphyrin is carried out in solutions at 293 K. The peculiarities of the halochromic effects have been revealed for the first time, which were due to the replacement of the pyrrole ring by thiophene in the macrocycle. It is found that multicenter interactions on the periphery and in the core of the macrocycle led to the modulation of the spin-orbit interactions which became apparent in changes of the fluorescence quenching efficiency. It is shown that the fluorescence of the doubly protonated form of heteroporphyrin decreases compared to the free base whereas the double protonated form of porphyrin reveals the fluorescence enhancement.

Keywords: heteroporphyrins, halochromism, protonation, absorption spectrum, fluorescence, spin-orbit coupling.

Введение. В настоящее время семейство макрогетероциклических соединений, архетипом которых является порфин, насчитывает несколько тысяч молекул и их число постоянно растет [1]. Основные способы структурной модификации соединений порфиринового ряда — присоединение периферических заместителей, модификация соединительных мостиков между гетероциклическими фрагментами, замена одного или нескольких пиррольных колец на другие пятичленные гетероциклы,

SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF THE 21-THIA-5,10,15,20-TETRA-(4-SULFONATOPHENYL)-PORPHYRIN: ROLE OF HETEROSUBSTITUTION AND HALOCHROMISM

T. S. Zhebit¹, A. D. Melnik¹, S. G. Pukhovskaya², Yu. B. Ivanova^{2,3}, M. M. Kruk^{1*} (¹ Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus; e-mail: krukmikalai@yahoo.com; ² Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia; e-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru; ³ G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia; e-mail: jjiv@yandex.ru)

макроциклизация через различные атомы гетероциклов (инвертирование). У молекулы порфина возможности межмолекулярных взаимодействий ограничиваются свойствами ядра тетрапиррольного макроцикла, в котором могут хелатироваться ионы металлов, присоединяться/диссоциировать протон(ы). У порфириноидов с развитой архитектурой периферического замещения и модификациями макроцикла возможности для межмолекулярных взаимодействий существенно возрастают.

В результате специфической гидратации присоединенных к макроциклу ионизирующихся групп (одной или нескольких) можно обеспечить гидрофобному макроциклу гидрофильные свойства. Однако, поскольку степень диссоциации ионизирующихся групп существенно зависит от свойств микроокружения молекулы (рН, ионной силы, температуры раствора), гидрофильным производным присуща галохромия, причиной которой является взаимодействие этих групп с противоионами [1—5]. Ассоциация с противоионами приводит к перераспределению электронной плотности между макроциклом и периферическими заместителями и может вызвать конформационные перестройки макроцикла.

В результате замены пиррольного кольца тиофеном либо фураном монозамещенные гетеропорфирины содержат в ядре макроцикла единственный протон, а дважды замещенные — ни одного. Поэтому их кислотнo-основные и координационные свойства существенно отличаются от таковых у собственно порфиринов [6—11]. Спектрально-люминесцентные свойства гетеропорфиринов в целом сохраняют преемственность по отношению к порфиринам, поскольку они являются изoeлектронными (по 26 π -электронов) [6—8]. Вместе с тем введение в макроцикл гетероатома с большим порядковым номером приводит к тому, что фотофизические характеристики гетеропорфиринов формируются под влиянием значительно возросшего спин-орбитального взаимодействия [8, 12—14].

Известно [15—17], что влияние различных периферических заместителей, присоединенных в однотипных положениях макроцикла (по атомам C_m или C_b), на физико-химические и спектрально-люминесцентные свойства порфиринов аддитивно. Однако однотипные взаимодействия, локализованные в разных частях тетрапиррольной молекулы, не всегда аддитивны [18—20]. Поэтому порфириноиды, содержащие в составе макроцикла различные гетероциклы и обладающие ионизирующимися периферическими заместителями, представляют интерес для исследования. Возможности управления их спектрально-люминесцентными свойствами расширяются благодаря многоцентровым взаимодействиям в ядре и на периферии макроцикла. Особенно интересны гетеропорфирины с периферическими заместителями в C_m -положениях макроцикла (рис. 1). У этих производных верхняя заполненная молекулярная орбиталь a_{2u} и нижние вакантные молекулярные орбитали e_{gx} и e_{gy} (обозначения даны для точечной группы симметрии D_{4h}) имеют пучности как на C_m -атомах углерода, так и на атомах азота (либо гетероатомах). Таким образом можно управлять распределением электронной плотности в молекуле посредством межмолекулярных взаимодействий на периферии макроцикла.

В настоящей работе с использованием методов абсорбционной и люминесцентной спектроскопии исследованы спектрально-люминесцентные характеристики гидрофильного 21-тиа-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина (SN_3 -ТСФП) в растворах при температуре 293 К. Полученные результаты сопоставлены с таковыми для его аналогов: гидрофильного 5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина (N_4 -ТСФП) и гидрофобного 21-тиа-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (SN_3 -ТФП). Изучена роль галохромии и спин-орбитальных взаимодействий в π -сопряженной системе макроцикла в формировании спектров поглощения и квантовых выходов флуоресценции для свободного основания исследуемого гетеропорфирина и его дважды протонированной формы.

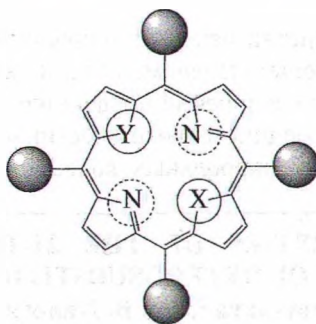


Рис. 1. Схематическое изображение центров межмолекулярных взаимодействий в гетеропорфинах

Материалы и методы исследования. Свободные основания 21-тиа-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина и 5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина синтезированы по методикам [7, 21]. Структура исследуемых соединений показана на рис. 2. Порфирины растворяли в дистиллированной воде и этаноле. Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции растворов исследуемых порфиринов зарегистрированы на спектрофлуорометре СМ2203 (ЗАО “Солар”, Беларусь). Концентрация порфиринов в растворах $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ М определялась спектрофотометрически с использованием известных коэффициентов экстинкции [7, 21]. Растворы находились в стандартных кварцевых кюветах размером 1×1 см, которые помещали в кюветное отделение спектрофлуорометра, термостатированное при 293 К. Квантовый выход флуоресценции измерен относительным способом [22]. В качестве эталонного соединения использовано свободное основание 5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина либо его дважды протонированная форма, для которых квантовый выход флуоресценции в водном растворе $\Phi_{\text{фл}} = 0.058$ и 0.136 [23].

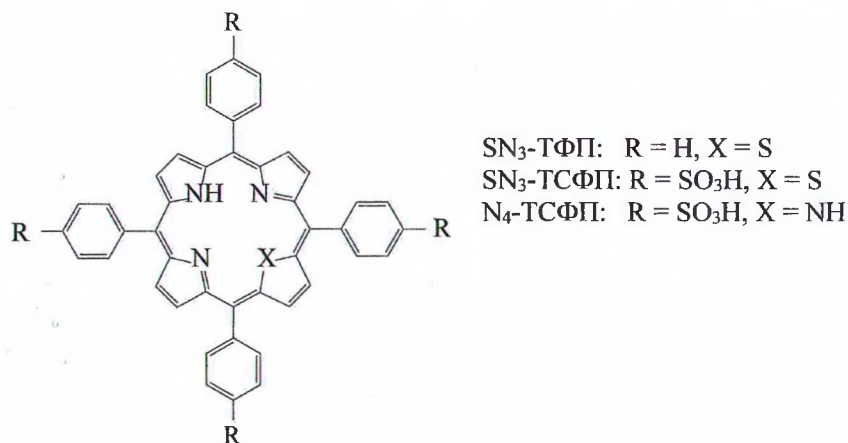


Рис. 2. Молекулярная структура исследуемых соединений

Результаты и их обсуждение. На рис. 3 представлены электронные спектры поглощения молекул $\text{SN}_3\text{-ТСФП}$ в водном и этанольном растворах и спектр поглощения $\text{N}_4\text{-ТСФП}$ в этанольном растворе. Положения максимумов полос поглощения в видимой области спектра и их относительные интенсивности приведены в табл. 1. Анализ измеренных спектральных характеристик позволяет сделать несколько выводов. По положению полос спектр поглощения $\text{SN}_3\text{-ТСФП}$ в этанольном растворе близок к спектру поглощения его гидрофобного аналога $\text{SN}_3\text{-ТФП}$ в дихлорметане, однако изменяются относительные интенсивности полос поглощения. Очевидно, что данная спектральная картина обусловлена различным строением периферических заместителей. У молекулы $\text{SN}_3\text{-ТСФП}$ в *para*-положении фенильных заместителей присоединены электронодонорные сульфогруппы, наличие которых должно повышать энергию орбитали a_{2u} . На дестабилизацию орбитали a_{2u} указывает рост отношения $A(0,0)/A(0,1)$, пропорционального квадрату разности энергий двух синглетных одноэлектронных конфигураций $[E(a_{2u}, e_{gx}) - E(a_{1u}, e_{gy})]^2$, и служит мерой конфигурационного взаимодействия в молекуле порфирина [24]. Отношение $A(0,0)/A(0,1)$ увеличивается от 0.32 до 0.45 при переходе от $\text{SN}_3\text{-ТФП}$ к $\text{SN}_3\text{-ТСФП}$. Это означает, что, несмотря на близкие положения полос в спектрах поглощения, взаимные расположения молекулярных орбиталей у гидрофильного и гидрофобного гетеропорфиринов заметно различаются. Как показано ранее [1, 3, 4], в этаноле сульфогруппа находится в недиссоциированной форме SO_3H , а в водном растворе при нейтральных значениях pH протон диссоциирует и образуется диссоциированная (ионизированная) форма SO_3^- . Различие в константах Гамметта периферических заместителей для диссоциированной и недиссоциированной форм $\text{SN}_3\text{-ТСФП}$ приводит к тому, что переход от водного раствора к раствору в этаноле сопровождается сдвигами всех полос поглощения в видимой области спектра (табл. 1). Такие сдвиги наблюдались ранее для $\text{N}_4\text{-ТСФП}$ и других гидрофильных порфиринов и интерпретировались как проявление галохромии [1]. Однако необходимо отметить, что проявления галохромии в спектрах поглощения $\text{SN}_3\text{-ТСФП}$ и $\text{N}_4\text{-ТСФП}$ различаются. Действительно, при переходе от воды к этанолу у $\text{SN}_3\text{-ТСФП}$ $Q_x(0,0)$ -полоса и ее вибронный спутник $Q_x(0,1)$ смещаются батохромно на ~ 10 нм, а у $Q_y(0,0)$ -полосы и ее вибронного спутника $Q_y(0,1)$ наблюдается очень небольшой (~ 2 нм) гипсохромный сдвиг.

У молекулы N_4 -ТСФП направления спектральных сдвигов полос поглощения те же. Однако если bathochromный сдвиг длинноволновой $Q_x(0,0)$ -полосы и ее вибронного спутника также ~ 10 нм, то $Q_x(0,0)$ -полоса и ее вибронный спутник обнаруживают значительно больший гипсохромный сдвиг ~ 8 нм. Очевидно, что различие в спектральных картинах галохромных сдвигов обусловлено изменением конфигурационного состава электронных переходов, вызванным введением в π -сопряженную систему макроцикла атома серы.

Спектры флуоресценции SN_3 -ТСФП в воде и этаноле и N_4 -ТСФП приведены на рис. 4. Спектры флуоресценции SN_3 -ТСФП обнаруживают длинноволновый сдвиг, который, как и у гидрофобного аналога SN_3 -ТФП (табл. 1), отражает стабилизацию нижнего возбужденного синглетного S_1 -состояния при гетерозамещении. Отношения интенсивностей полос $F(0,0)/F(1,0)$ в спектрах флуоресценции,

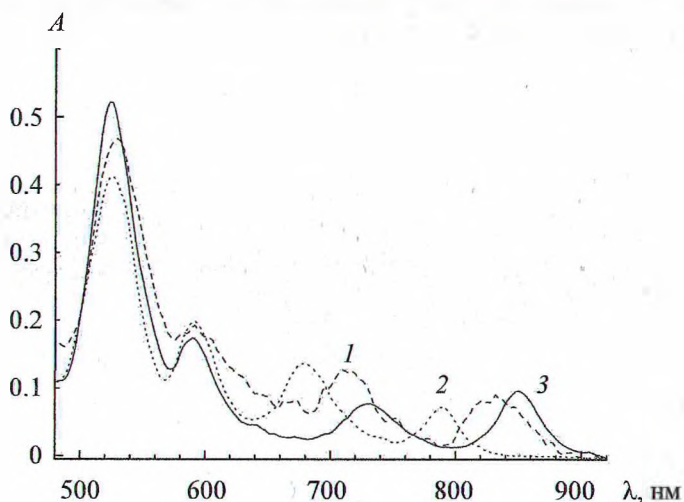


Рис. 3. Электронные спектры поглощения: SN_3 -ТСФП в воде (1), SN_3 -ТСФП в этаноле (2), N_4 -ТСФП в этаноле (3)

Т а б л и ц а 1. Спектрально-люминесцентные характеристики свободных оснований и протонированных форм исследуемых соединений в растворах при 293 К

Соединение, растворитель	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$, нм/ $I_{\text{отн}}$				$A(0,0)/$ $A(0,1)$	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$, нм		$F(0,0)/$ $F(1,0)$	$\Delta\lambda_{\text{ст}}$, см^{-1}	$\Phi_{\text{фл}}$, 10^2
	$Q_x(0,0)$	$Q_x(0,1)$	$Q_y(0,0)$	$Q_y(0,1)$		$Q_x(0,0)$	$Q_x(1,0)$			
N_4 -ТСФП, EtOH	645.0/0.17	590.0/0.33	545.5/0.48	513.0/1.0	0.49	651.0	716.0	1.05	145	5.8
N_4 -ТСФП, H_2O	635.0/0.21	580.0/0.41	553.0/0.44	517.0/1.0	0.45	649.0	705.0	0.97	340	5.8 (эталон)
SN_3 -ТСФП, EtOH	675.0/0.19	615.5/0.15	545.0/0.33	512.5/1.0	0.45	688.0	752.0	1.54	280	1.2
SN_3 -ТСФП, H_2O	665.5/0.18	607.0/0.27	546.5/0.41	515.0/1.0	0.47	682.0	741.0	1.45	380	0.65
SN_3 -ТФП*, дихлорметан	677.0/0.20	617.0/0.14	546.0/0.31	514.0/1.0	0.32	687.0	755.0	1.88	215	1.8
$[N_4\text{-ТСФП}]^{2+}$, H_2O	645.0/–					681.0			820	13.6 (эталон)
$[SN_3\text{-ТСФП}]^{2+}$, EtOH	695.0/–					757.0			1180	0.20
$[SN_3\text{-ТСФП}]^{2+}$, H_2O	689.0/–					747.0			1130	0.22

*Данные [14].

измеренных для растворов SN_3 -ТСФП в этаноле и воде, близки между собой. Однако если для спектров поглощения и флуоресценции в этаноле правило зеркальной симметрии Степанова практически удовлетворяется, то в водном растворе отношения интенсивностей полос электронного перехода и его вибронного спутника в спектрах поглощения и флуоресценции существенно различаются. Возможно, что в S_1 -состоянии SN_3 -ТСФП в водном растворе происходит структурная релаксация, в пользу которой также свидетельствует возрастание стоксова сдвига до 380 см^{-1} по сравнению с этанольным раствором (280 см^{-1}). Вместе с тем, учитывая близость отношения $F(0,0)/F(1,0)$ для спектров, измеренных в воде и этаноле, вероятно, что конформации молекулы в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии мало различаются для водного и этанольного растворов и рост стоксова сдвига обусловлен преимущественно различиями в молекулярной конформации основного S_1 -состояния.

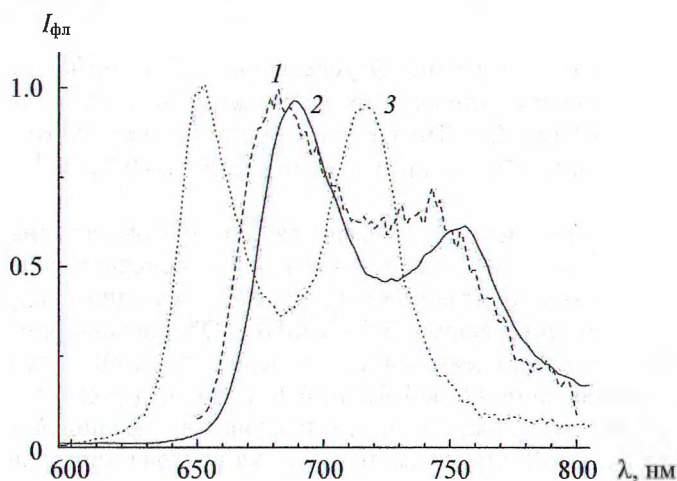


Рис. 4. Нормированные на пиковую интенсивность спектры флуоресценции свободных оснований порфиринов: SN_3 -ТСФП в воде (1), SN_3 -ТСФП в этаноле (2), N_4 -ТСФП в этаноле (3); $\lambda_{\text{возб}} = 570 \text{ нм}$

Флуоресценция SN_3 -ТСФП эффективно тушится из-за усиления спин-орбитального взаимодействия, обусловленного непосредственным включением атома серы в π -сопряженную макрогетероциклическую систему (табл. 1). В исследуемой молекуле есть еще четыре атома серы в составе периферических заместителей, которые также участвуют в спин-орбитальных взаимодействиях с π -сопряженной системой макроцикла. Анализ данных для свободных оснований 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринов с фенильными фрагментами, функционализированными в *para*-положениях [20, 23, 25], показывает, что наличие четырех сульфогрупп приводит к увеличению константы скорости интеркомбинационной S_1 - T_1 -конверсии в 1.14 раза. Поэтому меньший квантовый выход флуоресценции $\Phi_{\text{фл}} = 0.012$ гидрофильного SN_3 -ТСФП по сравнению с $\Phi_{\text{фл}} = 0.018$ гидрофобного аналога SN_3 -ТФП [14], возможно, частично обусловлен влиянием атомов серы в составе сульфогрупп. Однако уменьшение квантового выхода $\Phi_{\text{фл}}$, обусловленное введением атома серы в π -систему макроцикла, для пар гидрофильных соединений (в этаноле) и их гидрофобных аналогов одинаково (рис. 5). Можно сделать вывод, что спин-орбитальные взаимодействия в гидрофильных гетеропорфиринах в органических растворителях не претерпевают никаких изменений по сравнению с их гидрофобными аналогами. Вместе с тем, как следует из анализа данных табл. 1 и рис. 5, при переходе к водному раствору тушение флуоресценции SN_3 -ТСФП усиливается практически в два раза: квантовый выход флуоресценции $\Phi_{\text{фл}} = 0.0065$. Для того чтобы ответить на вопрос о механизме(ах) усиления тушения флуоресценции SN_3 -ТСФП в водном растворе, требуются дополнительные исследования. Феноменологически можно указать две основные причины: увеличение константы скорости процессов внутренней конверсии, как в случае N_4 -ТСФП [23, 26], или увеличение константы скорости интеркомбинационной S_1 - T_1 -конверсии. Данные изменения могут быть обусловлены структурными перестройками молекулы порфирина, ее специфической сольватацией либо существенным изменением электронной плотности на гетероатоме серы при образовании недиссоциированной формы в водном растворе.

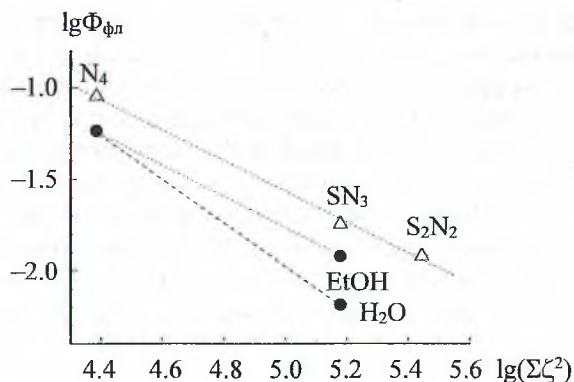


Рис. 5. Зависимость квантового выхода флуоресценции $\Phi_{фл}$ порфиринов от суммы квадратов констант спин-орбитальной связи гетероатомов в ядре макроцикла $\Sigma\zeta^2$ в двойных логарифмических координатах: SN_3 -ТФП (●), SN_3 -ТФП (Δ); константой спин-орбитальной связи протонов пренебрегали в силу ее малости, $\zeta = 0.24 \text{ см}^{-1}$

Уменьшение pH раствора ведет к формированию протонированных продуктов SN_3 -ТФП (табл. 1). Анализ спектральных изменений при увеличении концентрации серной кислоты в растворах указывает на то, что в ходе протонирования формируется один продукт, идентифицированный нами как дважды протонированная форма $[\text{SN}_3\text{-ТФП}]^{2+}$. Образования монопротонированной формы не наблюдалось, что указывает на очень близкие значения pK_{a3} и pK_{a4} для равновесий между свободным основанием и монопротонированной формой и моно- и дважды протонированным формами. Очевидно, что для гетеропорфирина, как и для порфирина с фенильными заместителями в мезо-положениях макроцикла [27, 28], имеют место синергия наклона пиррольных колец при протонировании и уменьшение двугранного угла между средней плоскостью макроцикла и фенильными кольцами, в результате чего второй протон присоединяется практически одновременно с первым. Необходимо отметить, что молекулярная конформация неплоского конформера SN_3 -ТФП должна отличаться от таковой для N_4 -ТФП порфирина, поскольку, как отмечено выше, в ядре гетеропорфирина содержится один протон, а не два. В результате после присоединения двух протонов дважды протонированная форма N_4 -ТФП содержит в ядре макроцикла четыре протона, а дважды протонированная форма гетеропорфирина SN_3 -ТФП — три. Поэтому характеры стерического взаимодействия протонов, которое является основной причиной формирования неплоского конформера [28], различаются. Действительно, батохромный сдвиг максимума длинноволнового электронного перехода дважды протонированной формы $[\text{SN}_3\text{-ТФП}]^{2+}$ почти вдвое выше, чем для $[\text{N}_4\text{-ТФП}]^{2+}$. Отметим, что полоса поглощения длинноволнового электронного перехода $[\text{SN}_3\text{-ТФП}]^{2+}$ уширена по сравнению с $[\text{N}_4\text{-ТФП}]^{2+}$, а ее контур выглядит “приплюснутым”. Вероятно, это обусловлено снижением симметрии дважды протонированной формы из-за наличия атома серы в ядре макроцикла, что приводит к некоторой асимметрии молекулярной конформации дважды протонированной формы. Такое объяснение подтверждается асимметричностью контура полосы Sore для дважды протонированной формы $[\text{SN}_3\text{-ТФП}]^{2+}$. Так, в водном растворе полоса Sore имеет максимум при 454.5 нм и плечо на длинноволновом склоне полосы с точкой перегиба при 460 нм. Энергетический зазор между подуровнями в результате расщепления 263 см^{-1} . В области длинноволновой полосы поглощения это соответствует тому, что максимумы подуровней отстоят от наблюдаемого при 689 нм максимума полосы на ± 6 нм. Поэтому для длинноволнового перехода разрешить спектрально отдельные переходы сложнее и это проявляется в уширении и отклонении формы контура от гауссовой. Поскольку форма контуров полос поглощения не изменяется в ходе протонирования, расщепление полос нельзя объяснить одновременным поглощением моно- и дважды протонированной форм.

Галохромные спектральные сдвиги полос поглощения также наблюдается и для дважды протонированной формы $[\text{SN}_3\text{-ТФП}]^{2+}$: максимумы длинноволнового электронного перехода расположены при 689 и 695 нм в воде и этаноле. Таким образом, галохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения при переходе от воды к этанолу $\Delta\lambda_{\text{гал}} = 125 \text{ см}^{-1}$, в то время как для свободных оснований $\Delta\lambda_{\text{гал}} = 212 \text{ см}^{-1}$. Вероятно, различие обусловлено тем, что контур полосы имеет сложную природу (см. выше), а также тем, что протонированные формы характеризуются более копланарным распо-

ложением фенильных колец, которое само по себе приводит к батохромному сдвигу. При этом повороты фенильных колец с сульфогруппами в диссоциированной и недиссоциированной формах скорее всего различные.

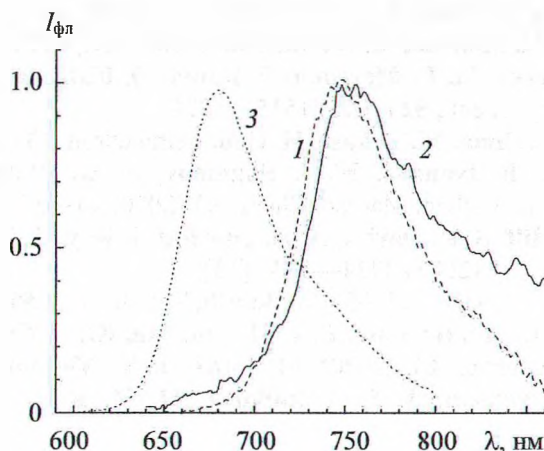


Рис. 6. Нормированные на пиковую интенсивность спектры флуоресценции дважды протонированных форм порфиринов: $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ в воде (1), $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ в этаноле (2), $[\text{N}_4\text{-ТСФП}]^{2+}$ в воде (3); $\lambda_{\text{возб}} = 514 \text{ нм}$

Дважды протонированная форма $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ обладает флуоресценцией (рис. 6), причем квантовый выход флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ практически одинаковый для диссоциированной (0.0022) и недиссоциированной (0.0020) форм. Следует отметить различное направление изменения квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ при переходе от свободного основания к дважды протонированной форме для $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ и $[\text{N}_4\text{-ТСФП}]^{2+}$. У порфирина образование дважды протонированной формы сопровождается разгоранием флуоресценции (табл. 1), а у гетеропорфирина флуоресценция тушится. Кроме указанных выше различий в молекулярной конформации дважды протонированных форм следует отметить возрастание конформационной релаксации в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии. Стоксов сдвиг $\Delta\lambda_{\text{ст}}$ дважды протонированной формы $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ увеличивается более чем на 300 см^{-1} по сравнению с дважды протонированной формой $[\text{N}_4\text{-ТСФП}]^{2+}$.

Заключение. Изучены спектрально-люминесцентные характеристики гидрофильного 21-тиа-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина в водном и этанольном растворах при температуре 293 К. С целью установления роли гетерозамещения в макроцикле и присоединения ионизирующихся групп на периферии макроцикла в формировании спектрально-люминесцентных характеристик гидрофильных гетеропорфиринов проведен сравнительный анализ полученных данных со спектрально-люминесцентными характеристиками гидрофильного 5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина и гидрофобного 21-тиа-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина. Установлены закономерности галохромных эффектов для свободного основания и дважды протонированной формы 21-тиа-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина. Показана роль спин-орбитального возмущения, обусловленного включением атома серы в состав макроцикла гетеропорфирина, в формировании каналов дезактивации энергии электронного возбуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Конвергенция-2025” (подпрограмма “Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии”, задание 3.03.10 (НИР 2)).

- [1] Н. Н. Крук. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений, Минск, БГТУ (2019)
 [2] Н. Н. Крук, О. П. Пархоц, Н. В. Ивашин. Журн. прикл. спектр., 68 (2001) 709—713 [N. N. Kruk, O. P. Parkhots, N. V. Ivashin. J. Appl. Spectr., 68 (2001) 924—929]
 [3] Н. Н. Крук, И. Н. Ничипорович. Журн. прикл. спектр., 71 (2004) 316—322 [N. N. Kruk, I. N. Nichiporovich. J. Appl. Spectr., 71 (2004) 343—349]
 [4] Н. Н. Крук. Журн. прикл. спектр., 75 (2008) 170—176 [N. N. Kruk. J. Appl. Spectr., 75 (2008) 174—180]

- [5] **Н. Н. Крук, О. П. Пархоц, Н. В. Ивашин.** В кн.: “Успехи химии порфиринов”, Т. 3, под. ред. О. А. Голубчикова, СПб (2001) 217—232
- [6] **L. Latos-Grazynski.** In: *The Porphyrin Handbook*, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, New York (2000) 361—416
- [7] **I. Gupta, M. Ravikanth.** *Coord. Chem. Rev.*, **250** (2006) 468—518
- [8] **T. Chatterjee, V. S. Shetti, R. Sharma, M. Ravikanth.** *Chem. Rev.*, **117** (2016) 3254—3328
- [9] **S. Stute, L. Götzke, D. Meyer, M. L. Merroun, P. Rapta, O. Kataeva, W. Seichter, Kerstin Gloe, L. Dunsch, Karsten Gloe.** *Inorg. Chem.*, **52** (2013) 1515—1524
- [10] **K. Tagawa, S. Mori, T. Okujima, M. Takase, H. Uno.** *Tetrahedron*, **73** (2017) 794—801
- [11] **S. G. Pukhovskaya, Yu. B. Ivanova, M. I. Razumov, A. O. Plotnikova, D. A. Shelekhova, A. S. Vashurin, S. A. Syrбу.** *J. Incl. Phen. Macroc. Chem.*, **97** (2020) 43—50
- [12] **Y. You, S. L. Gibson, R. Hilf, S. R. Davies, A. R. Oserfoff, I. Roy, T. Y. Ohulchansky, E. J. Berg, M. R. Detty.** *J. Med. Chem.*, **46** (2003) 3734—3747 [13]
- [13] **S. Santra, D. Kumaresan, N. Agarwal, M. Ravikanth.** *Tetrahedron*, **59** (2003) 2353—2362
- [14] **И. В. Вершиловская, Е. С. Люлькович, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, А. О. Плотникова, Н. Н. Крук.** *Журн. прикл. спектр.*, **87** (2020) 181—188 [I. V. Vershilovskaya, L. S. Liulkovich, S. G. Pukhovskaya, Yu. B. Ivanova, A. O. Plotnikova, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **87** (2020) 201—207]
- [15] **M. M. Kruk, S. E. Braslavsky.** *Photochem. Photobiol. Sci.*, **11** (2012) 972—978
- [16] **W. Maes, T. H. Ngo, Gu Rong, A. S. Starukhin, M. M. Kruk, W. Dehaen.** *Eur. J. Org. Chem.*, **13** (2010) 2576—2586
- [17] **I. V. Vershilovskaya, S. Stefani, P. Verstappen, T. H. Ngo, I. G. Scheblykin, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk.** *Macrocyclics*, **10** (2017) 257—267
- [18] **Г. Д. Егорова, В. Н. Кнюкшто, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко.** *Опт. и спектр.*, **48** (1980) 1101—1109
- [19] **Е. А. Борисевич, Г. Д. Егорова, В. Н. Кнюкшто, К. Н. Соловьев.** *Опт. и спектр.*, **56** (1984) 414—419
- [20] **К. Н. Соловьев, Е. А. Борисевич.** *Успехи физ. наук*, **175** (2005) 247—270
- [21] **J. Winkelman.** *Canc. Res.*, **22** (1962) 589—596
- [22] **J. N. Demas, G. A. Crosby.** *J. Phys. Chem.*, **75** (1971) 991—1024
- [23] **T. Gensch, C. Viappiani, S. E. Braslavsky.** *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 10573—10582
- [24] **M. Gouterman.** In: *The Porphyrins*, Ed. D. Dolphin, Vol. 3, New York (1978) 1—165
- [25] **К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко, А. Т. Градюшко, Д. Т. Кожич.** *Опт. и спектр.*, **33** (1972) 871—878
- [26] **T. Gensch, S. E. Braslavsky.** *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 101—108
- [27] **A. Rosa, G. Ricciardi, E. J. Baerends.** *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006) 180—5190
- [28] **M. M. Kruk, A. S. Starukhin, W. Maes.** *Macrocyclics*, **4** (2011) 69—79