

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ИНСТИТУТ ФИЗИКИ имени Б. И. СТЕПАНОВА  
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»**

**УДК 535.34+535.37+539.19+543.42**

**АЖИБ  
Юзеф Халим**

**СПЕКТРОСКОПИЯ NH-ТАУТОМЕРНЫХ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ  
РАВНОВЕСИЙ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук  
по специальности  
01.04.05 – Оптика**

**Минск, 2021**

Научная работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель – **Крук Николай Николаевич**,  
доктор физико-математических наук, доцент,  
заведующий кафедрой физики учреждения  
образования «Белорусский государственный  
технологический университет»

Официальные оппоненты: **Маскевич Сергей Александрович**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
директор Международного государственного  
экологического института имени А.Д. Сахарова  
Белорусского государственного университета

**Зенькевич Эдуард Иосифович**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
профессор кафедры «Техническая физика»  
Белорусского национального технического  
университета

Оппонирующая организация – Белорусский государственный университет

Защита состоится **25 января 2022 г. в 14.30** на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.05.01 при государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКИ имени Б. И. СТЕПАНОВА НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ» по адресу: 220072 Минск, пр-т. Независимости 68-2, г. Минск, Республика Беларусь; тел. ученого секретаря: 270-87-98 , e-mail: m.parkhots@ifanbel.bas-net.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке государственного научного учреждения «ИНСТИТУТ ФИЗИКИ имени Б. И. СТЕПАНОВА НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ».

Автореферат разослан 22 декабря 2021 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций  
к. ф.-м. наук

М. В. Пархоц



Интерес к корролам обусловлен тем, что из-за указанных выше особенностей молекулярной структуры они обладают рядом перспективных свойств с точки зрения практического использования. Так, макроцикл корролов проявляет свойство неинноцентности и способен хелатировать ионы металлов с различными степенями окисления, что открывает большие перспективы для создания новых высокочувствительных методов определения ионов металлов. Формирование неплоских конформеров приводит к существенному расширению диапазона кислотно-основных равновесий в ядре макроцикла корролов, что значительно повышает потенциал методов изучения локальных физико-химических характеристик с помощью тетрапиррольных молекулярных зондов. Регистрация люминесцентного аналитического сигнала молекулярных зондов на базе корролов обеспечивается высоким квантовым выходом флуоресценции свободного основания, (де)протонированных форм и металлокомплексов. В то же время корролы обладают высоким квантовым выходом интеркомбинационной конверсии и способностью к фотосенсибилизированному образованию синглетного молекулярного кислорода, что обеспечивает соединениям семейства корролов высокую фотодинамическую активность и открывает перспективы для их использования в качестве фотосенсибилизаторов и тераностических агентов.

К настоящему времени получен значительный по объему экспериментальный материал по молекулярной конформации и спектрально-люминесцентным характеристикам, NH-таутомерным равновесиям и кислотно-основным свойствам свободных оснований корролов. Однако, подавляющая часть экспериментальных результатов получена для 5,10,15-триарилзамещенных производных из-за относительной легкости их синтеза. Кроме этого, следует отметить некоторую фрагментарность полученных результатов, и то, что анализ фотофизических характеристик и спектрально-люминесцентных свойств в ранних работах выполнялся без учета NH-таутомерных равновесий. Поэтому обобщение результатов с целью установления взаимосвязи «структура-свойство» для производных с различной архитектурой периферического замещения не представляется возможным. Вышеперечисленные обстоятельства обусловили выбор цели исследования и постановку задач, которые были решены в данной диссертационной работе.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Связь работы с научными программами (проектами), темами**

Тема диссертационной работы соответствует Основным направлениям научной деятельности УО «Белорусский государственный технологический

университет» на 2016-20 гг. и приоритетным направлениям, утвержденным Постановлением Совета Министров Республики Беларусь «О приоритетных направлениях научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 годы» от 12 марта 2015 г. № 190 (пп. 6. «Электроника и фотоника», 8. «Многофункциональные материалы и технологии», 12. «Междисциплинарные исследования»), и приоритетным направлениям, утвержденным Указом Президента Республики Беларусь «О приоритетных направлениях научно-технической деятельности в Республике Беларусь на 2016–2020 годы» от 22 апреля 2015 г. № 166 (п.6. «Био- и nanoиндустрия»).

### **Цель и задачи исследования**

**Цель работы:** установить роль NH-таутомеризации, кислотно-основных равновесий в ядре тетрапиррольного макроцикла и архитектуры периферического замещения в формировании спектрально-люминесцентных характеристик свободных оснований корролов и определить закономерности дезактивации энергии электронного возбуждения NH-таутомеров.

Для достижения поставленной цели поставлены и решены следующие **задачи:**

- изучить температурную зависимость спектров флуоресценции 5,10,15-триарилкорролов, определить константу скорости NH-таутомеризации и квантовые выходы каналов дезактивации нижнего синглетного  $S_1$  состояния;
- идентифицировать индивидуальные спектры поглощения и флуоресценции NH-таутомеров алкилированных производных корролов;
- охарактеризовать NH-таутомерные равновесия в основном  $S_0$  и нижнем синглетном  $S_1$  состояниях алкилированных производных корролов, установить взаимосвязь между архитектурой периферического замещения и эффективностью NH-таутомеризации;
- установить природу термохромизма свободных оснований 5,10,15-триарилкорролов в этанольных растворах.

**Объектами исследования** являются свободные основания корролов, различающиеся архитектурой периферического замещения. Выбор объектов исследования обусловлен уникальными спектрально-люминесцентными и физико-химическими свойствами корролов, что делает их перспективными соединениями для разработки люминесцентных зондов, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и (фото)катализаторов.

**Предметом исследования** являются спектрально-люминесцентные характеристики и фотофизические свойства свободных оснований корролов с различной архитектурой периферического замещения.

### Научная новизна

1. На основании результатов спектрально-люминесцентных измерений и математического моделирования установлено, что NH-таутомеризация в нижнем синглетном  $S_1$  состоянии свободных оснований 5,10,15-триарилкорролов приводит к перераспределению энергии электронного возбуждения между двумя NH-таутомерами, в результате чего на нижнем синглетном  $S_1$  состоянии длинноволнового таутомера T1 аккумулируется от 60% (при 278 K) до 80% (при 320 K) энергии фотовозбуждения.

2. Впервые выполнено отнесение полос в электронных спектрах поглощения и флуоресценции алкилированных производных королюлов и идентифицированы индивидуальные спектры поглощения и флуоресценции NH-таутомеров.

3. Экспериментально установлено, что разница в энергии длинноволновых  $S_0 \rightarrow S_1$  переходов таутомеров T1 и T2 алкилированных производных королюла, замещенных по  $C_b$ -положениям пиррольных колец, примерно в два раза меньше, чем у производных, арилированных по  $C_m$ -положениям метиновых мостиков.

4. Экспериментально установлено, что у октаалкилзамещенных производных свободных оснований королюлов равновесное распределение концентраций NH-таутомеров в нижнем синглетном  $S_1$  состоянии происходит до испускания флуоресценции, в то время как у тетралкилазамещенных производных наблюдается эффективная NH-таутомеризация.

5. Обнаружена зависимость электронных спектров поглощения 5,10,15-триарилкоролюлов в этанольных растворах от температуры и установлен ее механизм.

### Положения, выносимые на защиту

1. NH-таутомеризация в нижнем синглетном  $S_1$  состоянии свободных оснований королюлов является доминирующим каналом дезактивации энергии электронного возбуждения коротковолнового таутомера T2, причем рост температуры приводит к увеличению квантового выхода NH-таутомеризации и уменьшению квантовых выходов флуоресценции и интеркомбинационной конверсии.

2. Архитектура периферического замещения макроцикла определяет различия в электронной структуре NH-таутомеров свободных оснований королюлов, которые идентифицируются по величине энергетических интервалов  $\Delta E(S_2 - S_1)$  и  $\Delta E(S_1 - S_0)$ , и показывают, что NH-таутомеры замещенных по пиррольным кольцам производных очень близки, в то время

как NH-таутомеры производных, замещенных по метиновым мостикам существенно различаются.

3. Эффективность NH-таутомеризации в нижнем синглетном  $S_1$  состоянии алкилированных производных свободных оснований корролов зависит от архитектуры периферического замещения, определяющей характер стерических взаимодействий в молекуле, о котором можно судить по длине связи  $C_1-C_{19}$  в дипиррольном фрагменте макроцикла.

4. Термохромизм растворов 5,10,15-триарилкорролов в этаноле обусловлен смещением кислотно-основных равновесий в ядре тетрапиррольного макроцикла, вызванным температурной зависимостью диэлектрической проницаемости этанола.

### **Личный вклад соискателя ученой степени**

Представленные в диссертации основные результаты исследований получены автором самостоятельно. Все результаты, определяющие научную и практическую значимость работы, получены лично соискателем или при его непосредственном участии. Постановка задач исследования и интерпретация экспериментальных результатов проводились совместно с научным руководителем Н.Н. Круком.

В. Дехаен, В. Маес, А.С. Семейкин и Д.В. Петрова выполнили синтез и очистку исследованных соединений. Т.Б. Карлович и В.А. Савва участвовали в анализе результатов математического моделирования NH-таутомеризации. Л.Л. Гладков выполнил квантово-механические расчеты алкилированных производных коррола. В.Н. Кнюкшто, И.В. Вершиловская, Д.В. Кленицкий, А.А. Минченя, П.Г. Климович участвовали в выполнении отдельных экспериментов.

### **Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов**

Результаты диссертационного исследования были представлены на следующих международных научных конференциях: VI Конгресс физиков Беларуси (Минск, 20–23 ноября 2017 г.); 11-я Международная школа-конференция молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов (Иваново, РФ, 19–23 сентября 2017 г.); 82-я Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (Минск, 1–14 февраля 2018 г.); XIII-я Международная научная конференция «Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем» (Минск, 27–29 июня 2018 г.); 10-я Международная конференция по порфиринам и фталоцианинам ICSP-10 (Мюнхен, Германия, 1–7 июля 2018 г.); Международный семинар по фотохимии органических молекул, посвященный 85-летию со дня рождения

академика Г. П. Гуриновича (Минск, 18-20 сентября 2018 г.); XIV-я Международная научная конференция «Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем» (Минск, 17–19 июня 2020 г.); 84-я Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (Минск, 3–15 февраля 2020 г.); 71-я Научно-техническая конференция учащихся, студентов и магистрантов БГТУ (Минск, 20–25 апреля 2020 г.).

Результаты диссертационного исследования внедрены в образовательный процесс: в лекционные курсы по дисциплинам «Физика» и «Основы молекулярной спектроскопии» для студентов специальностей «Биотехнология» и «Технология производства лекарственных препаратов» БГТУ (Справка о внедрении представлена в Приложении А к диссертации).

### **Опубликование результатов диссертации**

Основные результаты диссертации опубликованы в 12 научных работах, из которых: 3 статьи в научных изданиях в соответствии с п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь (общим объемом 1,9 авторского листа), 3 статьи в сборниках материалов научных конференций, тезисы 6 докладов.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения и библиографического списка. Полный объем диссертации составляет 89 страниц, в том числе 33 рисунка занимают 16 страниц, 2 таблицы на 1,5 страницах. Библиографический список содержит 108 наименований, включая собственные публикации соискателя ученой степени.

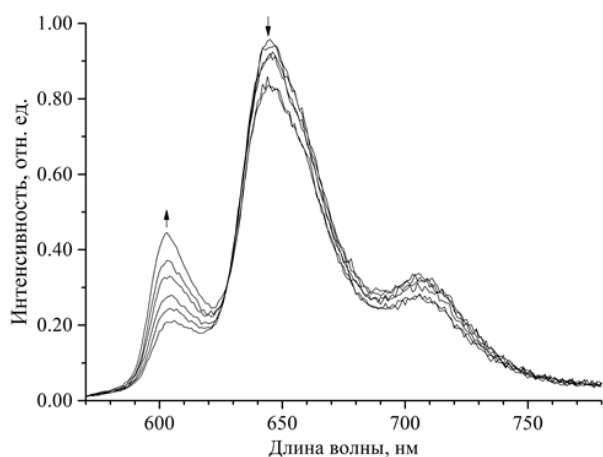
## **ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ**

В **главе 1** представлен обзор литературных данных по молекулярной конформации сокращенного макроцикла свободных оснований корролов, кислотно-основным и NH-таутомерным равновесиям в ядре макроцикла, спектрально-люминесцентным и фотофизическим характеристикам свободных оснований корролов в растворах.

В **главе 2** представлены объекты исследования – свободные основания корролов с различной архитектурой периферического замещения. Описаны применяемые спектроскопические методы исследования и методики обработки экспериментальных данных.



В главе 3 изложены результаты исследования температурной зависимости спектров флуоресценции 10-(4,6-дихлоропиримидинил)-5,15-димезитил-коррола (далее **Н<sub>3</sub>ПМез<sub>2</sub>К**). На рисунке 2 представлены спектры флуоресценции, измеренные в температурном диапазоне 278 – 318 К. Наблюдаются существенные изменения в относительных интенсивностях полос, принадлежащих таутомерам Т2 (605 нм) и Т1 (650 нм), в зависимости от температуры, причем возрастание интенсивности одной из полос происходит за счет одновременного уменьшения интенсивности другой.

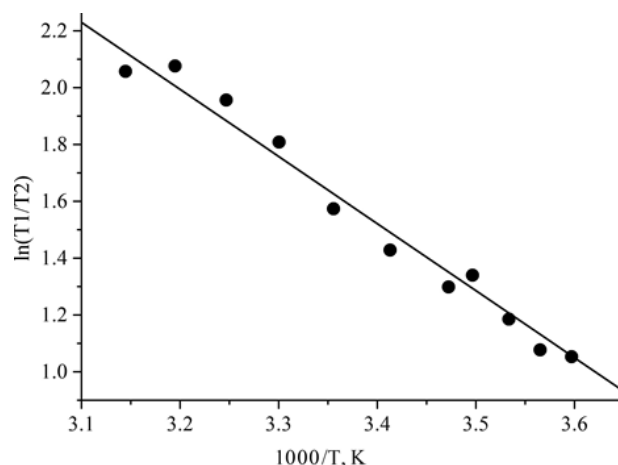


Стрелки указывают ход спектральных изменений при уменьшении температуры

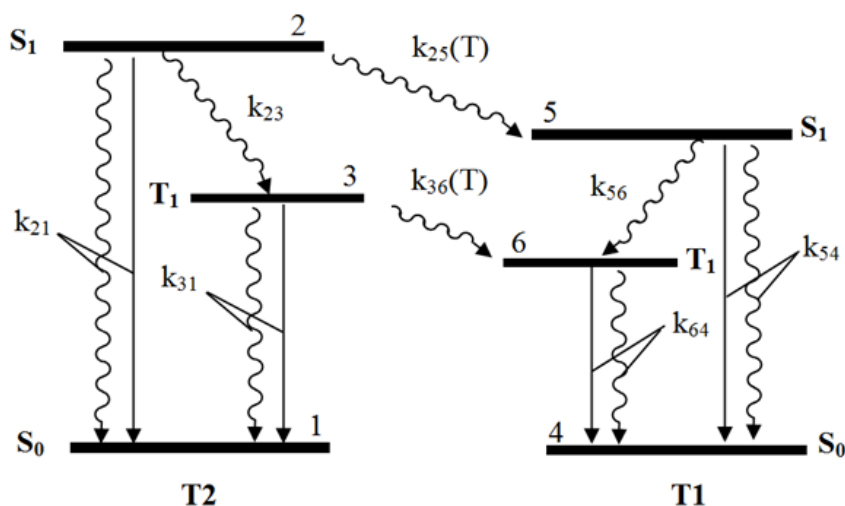
**Рисунок 2.** – Спектры флуоресценции **Н<sub>3</sub>ПМез<sub>2</sub>К** в этаноле при  $\lambda_{\text{возб}} = 480$  нм в диапазоне температур от 278 до 318 К

Такой вид температурной зависимости объясняется ростом константы скорости NH-таутомеризации  $T_2 \rightarrow T_1$  в возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии. Был выполнен анализ температурной зависимости с помощью уравнения Вант Гоффа (рисунок 3), который позволил оценить величину энергии активации (высоту активационного барьера)  $E_a$  для  $T_2 \rightarrow T_1$  таутомеризации, которая составила 4,6 ккал/моль ( $\sim 1600$  см<sup>-1</sup>).

Для описания дезактивации энергии фотовозбуждения в системе двух взаимодействующих NH-таутомеров свободных оснований королюв предложена шестиуровневая схема энергетических состояний (рисунок 4). Константы скорости  $k_{21}$  ( $k_{54}$ ),  $k_{23}$  ( $k_{56}$ ) и  $k_{31}$  ( $k_{64}$ ) представляют собой суммарную константу скорости излучательной и безызлучательной дезактивации  $S_1$  состояния, константу скорости интеркомбинационной  $S_1 \rightarrow T_1$  конверсии и суммарную константу скорости дезактивации  $T_1$  состояния таутомера Т2 (Т1).  $k_{25}(T)$  и  $k_{36}(T)$  – константы скорости NH-таутомеризации в  $S_1$  и  $T_1$  состояниях. Составлена и решена система балансных уравнений для населенностей  $p_i$  возбужденных состояний данной системы.



**Рисунок 3.** – График Вант Гоффа для отношения интегральных интенсивностей флуоресценции таутомеров Т1 и Т2 в диапазоне температур 278 - 318 К



Обозначения констант скоростей приведены в тексте

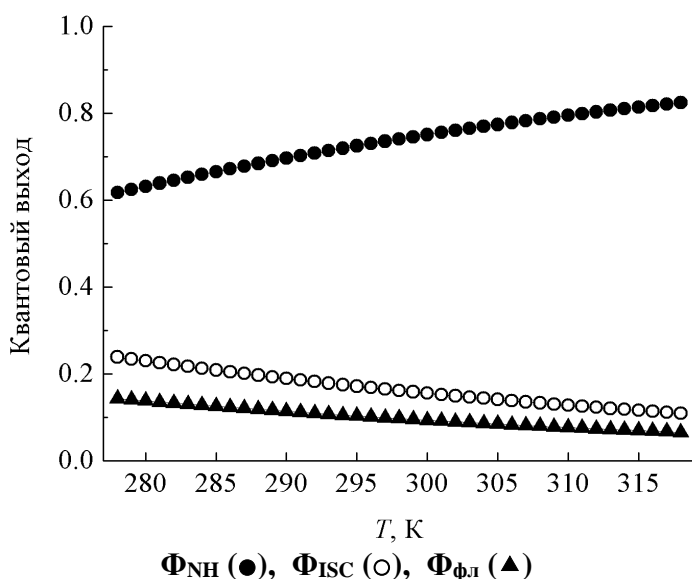
Рисунок 4. – Схема электронных состояний системы двух NH-таутомеров свободного основания коррола

Суммарная интенсивность флуоресценции двух NH-таутомеров определяется суммой произведений интегральных населенностей  $p_2$  и  $p_5$  на соответствующие квантовые выходы флуоресценции:

$$I(T1+T2) = \frac{k_{54}}{2(k_{54} + k_{56})} \frac{k_2 + k_{25}(T)}{2k_2(k_{56} + k_{54})} + \frac{k_{21}}{2(k_{21} + k_{23} + k_{25}(T))} \frac{1}{2k_2}, \quad (1)$$

где для краткости записи введено обозначение для суммарной константы скорости дезактивации  $k_2 = k_{21} + k_{23} + k_{25}(T)$ . Выражение (1) использовали для определения константы скорости NH-таутомеризации при различных температурах итерационным методом, добиваясь минимального среднеквадратичного отклонения от экспериментально измеренной температурной зависимости путем варьирования величины частотного фактора. Отклонение рассчитанных значений интенсивности флуоресценции от экспериментальных не превысило 5%, а частотный фактор  $k_{25}^0$  оказался равным  $1,25 \cdot 10^4 k_{23}$  (для  $k_{23} = 3,7 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{25}^0 = 4,6 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ ). Энтропия активации  $\Delta S$ , рассчитанная по величине  $k_{25}^0$ , составляет  $-2,55 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ . Отрицательный знак энтропии активации  $\Delta S$ , по-видимому, указывает на то, что структура таутомера T1 по сравнению с таутомером T2 более жесткая.

Анализ результатов показывает, что NH-таутомеризация в нижнем синглетном  $S_1$  состоянии таутомера T2 способна конкурировать с интеркомбинационной  $S_1 \rightarrow T_1$  конверсией, а с ростом температуры она становится доминирующим каналом дезактивации. Величина константы скорости таутомеризации  $k_{25}$  растет с увеличением температуры: при  $T = 293 \text{ К}$  она равна  $1,48 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ , а при  $T = 318 \text{ К}$  увеличивается до  $k_{25} = 2,78 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ .



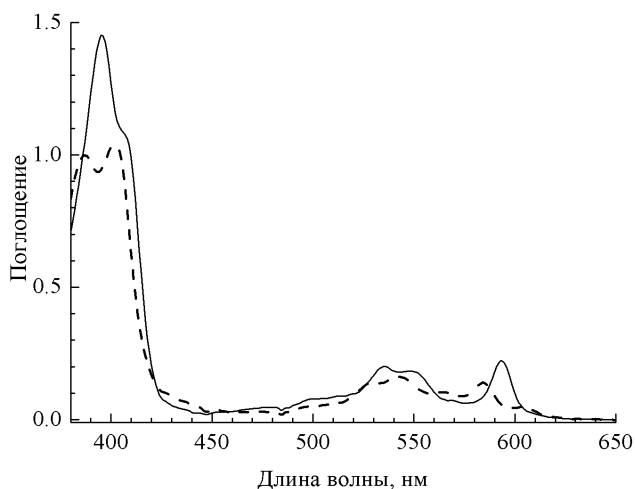
**Рисунок 5.** – Температурная зависимость квантовых выходов флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$ , интеркомбинационной  $S_1 \rightarrow T_1$  конверсии  $\Phi_{\text{ISC}}$  и таутомеризации  $\Phi_{\text{НН}}$  в  $S_1$  состоянии таутомера T2

В главе 4 представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных характеристик двух алкилированных производных свободного основания коррола: 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола и 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола (далее **Н<sub>3</sub>ОАлкК** и **Н<sub>3</sub>ТАлкК**), обсуждаются роль архитектуры алкилирования С<sub>б</sub> атомов пиррольных колец в формировании спектрально-люминесцентных свойств молекулы и ее влияние на процессы NH-таутомеризации.

Оба коррола присутствуют в растворе в виде двух NH-таутомеров (рисунок 6), на что указывает расщепление полосы Sore, которое для *мезо*-замещенных производных свободных оснований корролов ранее было интерпретировано как спектральное проявление наличия двух таутомерных форм. У молекулы **Н<sub>3</sub>ОАлкК** наблюдается максимум полосы Sore таутомера T2 при 395 нм и плечо с точкой перегиба при 409 нм, обусловленное поглощением длинноволнового таутомера T1, а у **Н<sub>3</sub>ТАлкК** максимумы расположены соответственно при 387 и 401 нм. Это согласуется со спектральной картиной в области длинноволновых  $S_0 \rightarrow S_1$  переходов. У **Н<sub>3</sub>ОАлкК** полоса поглощения  $Q_x(0,0)$  коротковолнового таутомера T2 с максимумом при 593 нм интенсивная, а полоса поглощения  $Q_x(0,0)$  длинноволнового таутомера T1 с максимумом при 610 нм слабая. Рост доли таутомера T1 **Н<sub>3</sub>ТАлкК** в растворе по сравнению с **Н<sub>3</sub>ОАлкК** проявляется в существенном перераспределении относительной интенсивности полос (рисунок 6). Отнесение полос в спектрах поглощения согласуется с результатами анализа спектров флуоресценции (рисунок 7). Вместо ожидаемых двух полос спектры флуоресценции содержат по четыре

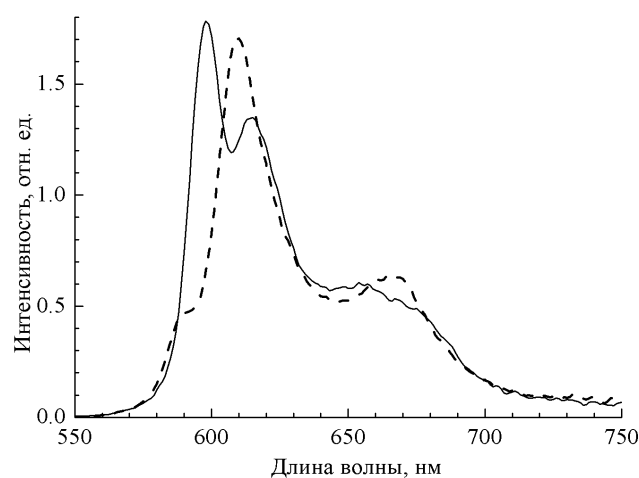
Температурные зависимости квантовых выходов всех каналов дезактивации нижнего синглетного  $S_1$  состояния таутомера T2 представлены на рисунке 5. Анализ зависимостей показывает, что квантовый выход таутомеризации  $\Phi_{\text{НН}}$  увеличивается с ростом температуры, достигая величины  $\sim 0,8$  при  $T = 318$  К, при одновременном уменьшении квантовых выходов  $\Phi_{\text{фл}}$  и  $\Phi_{\text{ISC}}$ , сумма которых составляет всего около 0,2.

полосы (длинноволновые – в виде плеча) и должны быть интерпретированы как результат перекрывания спектров флуоресценции двух NH-таутомеров.



**H<sub>3</sub>OAlkK (—), H<sub>3</sub>TAlkK (- - -)**

**Рисунок 6. – Электронные спектры поглощения H<sub>3</sub>OAlkK и H<sub>3</sub>TAlkK в дихлорметане при 293 К**



**H<sub>3</sub>OAlkK (—), H<sub>3</sub>TAlkK (- - -)**

**Рисунок 7. – Спектры флуоресценции H<sub>3</sub>OAlkK и H<sub>3</sub>TAlkK в дихлорметане при 293 К при  $\lambda_{\text{возб}} = 500$  нм**

Разница в энергии двух коротковолновых переходов согласуется с оценкой разницы в энергии  $Q_x(0,0)$  переходов двух таутомеров в спектре поглощения. Величина колебательного кванта для двух таутомеров примерно одинакова и составляет  $\Delta\nu_{\text{кол}} = 1450 \pm 50 \text{ см}^{-1}$  (**H<sub>3</sub>OAlkK**) и  $1400 \pm 25 \text{ см}^{-1}$  (**H<sub>3</sub>TAlkK**). В соответствии с правилом Степанова зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции и используя величину  $\Delta\nu_{\text{кол}}$ , определенную из спектров флуоресценции, интерпретированы полосы в спектрах поглощения. Необходимо отметить, что разница в энергии  $Q_x(0,0)$  переходов двух NH-таутомеров в спектрах поглощения и флуоресценции не совпадает точно из-за различной сольватации основного и нижнего возбужденного синглетного состояний NH-таутомеров. Отнесение полос в спектрах поглощения и флуоресценции исследованных соединений приведено в таблице 1.

Заслуживает особого внимания то, что возбужденное  $S_2$  состояние длинноволнового таутомера T1 **H<sub>3</sub>OAlkK** и **H<sub>3</sub>TAlkK** лежит ниже, чем  $S_2$  состояние коротковолнового таутомера T2, в то время как в случае  $S_m$ -арил-замещенных производных наблюдалась противоположная картина. Предложено, что архитектура периферического замещения макроцикла определяет взаимное положение двух верхних заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО): ВЗМО является « $a_{2u}$ -подобной» в случае  $S_m$ -замещения и « $a_{1u}$ -подобной» в случае  $S_b$ -замещения, в то время как ВЗМО-1 является « $a_{2u}$ -подобной» в случае  $S_b$ -замещения и « $a_{1u}$ -подобной» в случае  $S_m$ -замещения.

**Таблица 1. – Отнесение полос в спектрах поглощения и флуоресценции Н<sub>3</sub>ОАлкК и Н<sub>3</sub>ТАлкК в дихлорметане**

| Н <sub>3</sub> ОАлкК            |                      |                      | Н <sub>3</sub> ТАлкК            |                      |                      |
|---------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|----------------------|
| $\lambda_{\text{макс}}$ ,<br>нм | Отнесение            |                      | $\lambda_{\text{макс}}$ ,<br>нм | Отнесение            |                      |
|                                 | Таутомер Т1          | Таутомер Т2          |                                 | Таутомер Т1          | Таутомер Т2          |
| Поглощение                      |                      |                      |                                 |                      |                      |
| 610                             | Q <sub>x</sub> (0,0) |                      | 605                             | Q <sub>x</sub> (0,0) |                      |
| 593                             |                      | Q <sub>x</sub> (0,0) | 584                             |                      | Q <sub>x</sub> (0,0) |
| 569                             | Q <sub>x</sub> (0,1) |                      | 565                             | Q <sub>x</sub> (0,1) |                      |
| 551*                            | Q <sub>y</sub> (0,0) | Q <sub>x</sub> (0,1) | 543*                            | Q <sub>y</sub> (0,0) | Q <sub>x</sub> (0,1) |
| 535                             |                      | Q <sub>y</sub> (0,0) | 527                             |                      | Q <sub>y</sub> (0,0) |
| Флуоресценция                   |                      |                      |                                 |                      |                      |
| 599                             |                      | Q <sub>x</sub> (0,0) | 589                             |                      | Q <sub>x</sub> (0,0) |
| 615                             | Q <sub>x</sub> (0,0) |                      | 609                             | Q <sub>x</sub> (0,0) |                      |
| 656                             |                      | Q <sub>x</sub> (1,0) | -                               |                      |                      |
| 676                             | Q <sub>x</sub> (1,0) |                      | 666                             | Q <sub>x</sub> (1,0) |                      |

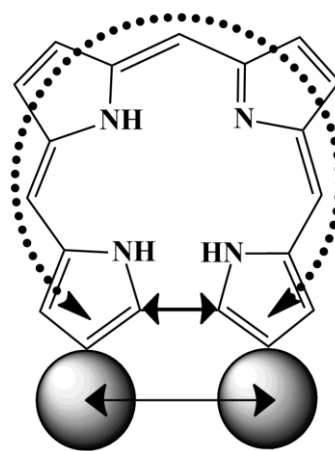
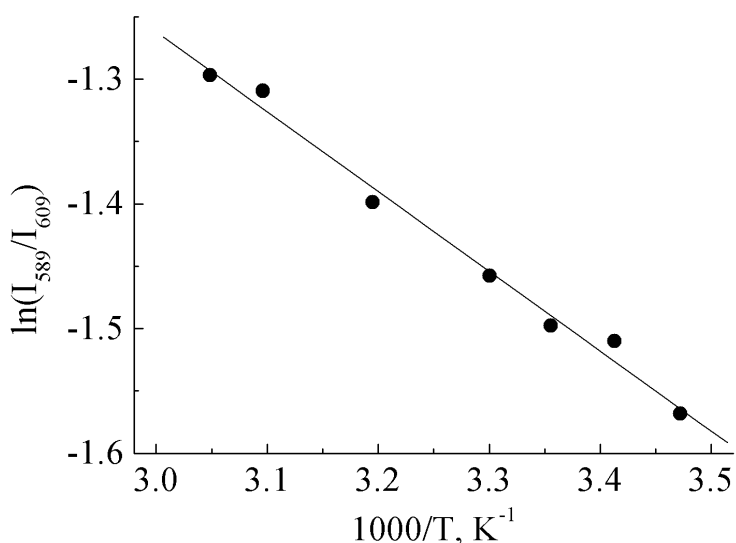
Примечание – Знаком \* обозначены перекрывающиеся полосы поглощения

Результаты анализа индивидуальных спектров поглощения показывают, что соотношение концентраций NH-таутомеров исследованных порфиринов не изменяется в диапазоне температур 288 – 328 К. NH-таутомерное равновесие в Н<sub>3</sub>ОАлкК смещено в сторону стабилизации таутомера Т2, а в Н<sub>3</sub>ТАлкК концентрации двух таутомеров примерно одинаковы. Предложено, что в основном электронном состоянии величина энергетического барьера для NH-таутомеризации исследованных С<sub>6</sub>-алкилированных производных свободного основания коррола сравнима с величиной  $kT$ , что обеспечивает быстрое установление равновесного распределения концентраций NH-таутомеров. Наблюдаемые отличия в равновесном распределении NH-таутомеров обусловлены относительными энергиями их основного S<sub>0</sub> состояния. В молекуле Н<sub>3</sub>ОАлкК энергия S<sub>0</sub> состояния коротковолнового таутомера Т2 должна быть меньше, чем у таутомера Т1, что обеспечивает его бóльшую заселенность, а в молекуле Н<sub>3</sub>ТАлкК энергия S<sub>0</sub> состояния таутомера Т1 близка к таковой для Т2. Квантово-химические расчеты подтвердили предложенную интерпретацию экспериментальных результатов. Согласно расчету, энергия S<sub>0</sub> состояния таутомера Т2 Н<sub>3</sub>ОАлкК (Н<sub>3</sub>ТАлкК) на 270 (20) см<sup>-1</sup> меньше, чем у таутомера Т1.

Спектры флуоресценции Н<sub>3</sub>ТАлкК обнаруживают температурную зависимость в диапазоне температур от 288 до 328 К. Спектральные изменения интерпретированы как результат NH-таутомеризации в S<sub>1</sub> состоянии. С

помощью графика Вант Гоффа (рисунок 8) определена высота барьера активации NH-таутомеризации  $E_a = 1,27$  ккал/моль ( $\sim 445$  см<sup>-1</sup>). Эта величина почти в четыре раза меньше значения  $E_a = 4,6$  ккал/моль ( $\sim 1600$  см<sup>-1</sup>), измеренного ранее для **H<sub>3</sub>ПМез<sub>2</sub>К**.

Для **H<sub>3</sub>ОАлкК** не наблюдаются ни температурная зависимость спектров флуоресценции, ни зависимость спектров флуоресценции от длины волны возбуждения. Предложено, что это объясняется установлением равновесного распределения концентраций двух NH-таутомеров H<sub>3</sub>ОАлкК в возбужденном S<sub>1</sub> состоянии до испускания флуоресценции. Очевидно, что барьер активации  $E_a$  и разница в энергиях S<sub>1</sub> состояния двух NH-таутомеров невелики.



**Рисунок 8.** – График Вант Гоффа для отношения пиковых интенсивностей флуоресценции таутомеров T1 (при 609 нм) и T2 (при 589 нм) **H<sub>3</sub>ТАлкК** в диапазоне температур 288 - 328 К

**Рисунок 9.** – Схема стерических взаимодействий между заместителями в положениях C<sub>2</sub> и C<sub>18</sub> дипиррольного фрагмента и влияния на длину связи C<sub>1</sub>–C<sub>19</sub>

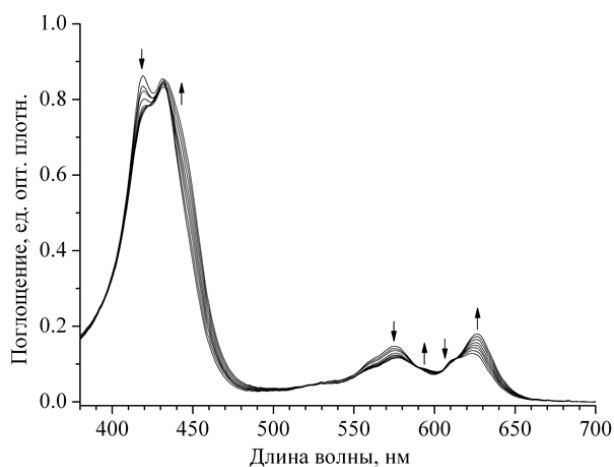
Обнаружено существенное влияние архитектуры *n*-алкилирования на молекулярную конформацию сокращенного макроцикла коррола. В отличие от C<sub>б</sub>-алкилированных порфиринов, у которых стерические взаимодействия заместителей локализованы на отдельных пиррольных кольцах, сокращение расстояния между атомами углерода C<sub>2</sub> и C<sub>18</sub> соседних пиррольных колец в дипиррольном фрагменте макроцикла коррола (рисунок 9) приводит к тому, что при введении заместителей в эти положения их сферы Ван дер Ваальса могут перекрываться, и «стерически возмущенная» область распространяется на два соседних пиррольных кольца. Если данные положения не замещены, то длина связи C<sub>1</sub>–C<sub>19</sub> уменьшается, размеры ядра макроцикла уменьшаются и создаются предпосылки для неплоскостных искажений. Напротив, стерические взаимодействия заместителей в C<sub>2</sub> и C<sub>18</sub> положениях приводят к

увеличению длины связи  $C_1-C_{19}$  и, соответственно, к планаризации макроцикла. Молекула  $H_3TAlK$  относится к первому случаю, а  $H_3OAlK$  – ко второму. Результаты анализа молекулярной конформации с помощью квантово-химических расчетов согласуются с предложенным механизмом. Поскольку электронные эффекты *n*-алкильных заместителей слабы, то предложено считать структурные различия основной причиной наблюдаемых различий спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик  $S_b$ -алкилированных производных свободных оснований корролов.

В главе 5 изложены результаты исследования спектральных проявлений смещения кислотно-основных равновесий и изучения механизма температурной зависимости спектров поглощения в этаноле в свободных основаниях корролов с различной основностью макроцикла.

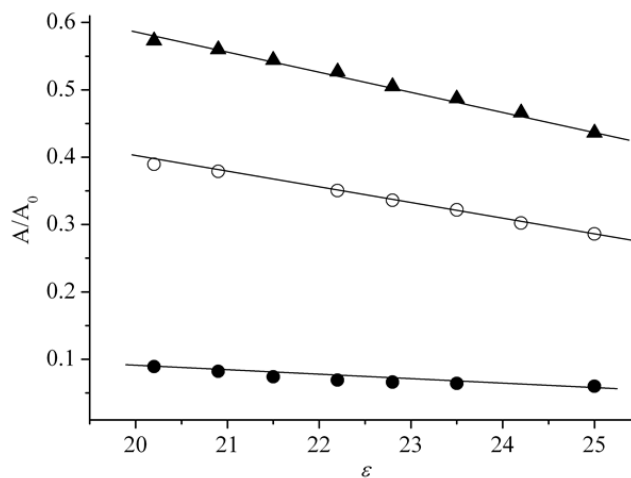
Исследовано семейство 5,10,15-триарилкорролов, различающихся природой заместителей: 10-(4,6-дихлоропиримидинил)-5,15-димезитил-коррол ( $H_3PMez_2K$ ), 10-фенил-5,15-ди-(4,6-дихлоропиримидинил)-коррол ( $H_3FP_2K$ ), 5,10,15-трис-(4,6-дихлоро-2-сульфометил-пиримидинил)-коррол ( $H_3(SMeP)_3K$ ) и 5,10,15-трис-(пентафторфенил)-коррол ( $H_3(PFF)_3K$ ). Спектры поглощения 5,10,15-триарилкорролов в этаноле существенно изменяются по сравнению со спектрами поглощения в дихлорметане, в которых нами идентифицированы два поглощающих центра – NH-таутомеры. В этаноле формируются бесструктурные спектры поглощения, для которых идентификация поглощающих центров представляет собой нетривиальную задачу. С помощью измерения температурной зависимости спектров поглощения установлено, что растворы в этаноле содержат три типа поглощающих центров: NH-таутомеры и депротонированную форму. При этом обнаружено существенное изменение формы спектров поглощения с ростом температуры раствора в диапазоне 288 – 328 К (рисунок 10), вызванное увеличением концентрации депротонированной формы в результате смещения кислотно-основных равновесий в ядре макроцикла. Характерной особенностью наблюдаемых изменений является наличие изобестических точек в спектрах поглощения при изменении температуры для всех соединений. Поскольку раствор содержит три типа поглощающих центров, наличие изобестических точек указывает на то, что депротонированная форма находится в равновесии с системой двух NH-таутомеров, то есть, смещение кислотно-основного равновесия не изменяет равновесие между двумя NH-таутомерами и соотношение их концентраций поддерживается за счет эффективной (быстрой) таутомеризации в основном электронном состоянии. Можно предположить, что энергия основного состояния и активационный барьер для NH-таутомеризации в основном

электронном у исследованных соединений состоянии слабо зависят от архитектуры периферического замещения.



Стрелки указывают ход спектральных изменений с ростом температуры

Рисунок 10. – Спектры поглощения растворов  $\text{H}_3(\text{PFPh})_3\text{K}$  в этаноле в диапазоне температур 288 – 328 К



$\text{H}_3\text{PMe}_32\text{K}$  (●),  $\text{H}_3\Phi_2\text{K}$  (○),  $\text{H}_3(\text{SMePh})_3\text{K}$  (▲)

Рисунок 11. – Зависимость относительной концентрации депротонированной формы королюв от диэлектрической проницаемости этанола

Величина термохромных спектральных изменений пропорциональна числу *орто*-С1 групп в арильных заместителях молекулы королюла, что указывает на взаимосвязь наблюдаемых превращений с изменением основности макроцикла  $pK_{\text{аз}}$ , которая уменьшается в ряду  $\text{H}_3\text{PMe}_32\text{K} > \text{H}_3\Phi_2\text{K} > \text{H}_3(\text{SMePh})_3\text{K}$ .

С помощью уравнения Вант Гоффа определена энергии активации  $E_a$  депротонирования макроцикла. Величина энергии активации  $E_a$  для всех соединений в пределах ошибки измерения оказалась одинаковой и равной  $\sim 2,0$  ккал/моль ( $650\text{-}700 \text{ см}^{-1}$ ). Эта величина существенно меньше величины энергии активации NH-таутомеризации в возбужденном синглетном  $S_1$ -состоянии (4,6 ккал/моль), что исключает механизм депротонирования с участием возбужденных электронных состояний. Предложено, что депротонирование макроцикла свободных оснований королюлов связано с процессами специфической сольватации ядра тетрапиррольного макроцикла, причем температура раствора влияет на депротонирование опосредованно, через температурную зависимость диэлектрической проницаемости растворителя. Диэлектрическая проницаемость, как известно, соотносится с числом молекул растворителя в первой координационной сфере и, соответственно, со стехиометрией сольватации. Относительная концентрация депротонированной формы королюлов как функция диэлектрической проницаемости EtOH показана на рисунке 11. Очевидно, что наблюдаемые спектральные изменения хорошо описываются линейной функцией



диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Согласно модели Борна свободная энергия сольватации  $\Delta G_S$  в явном виде зависит от диэлектрической проницаемости сольватирующего растворителя. Увеличение (уменьшение по абсолютной величине) свободной энергии сольватации  $\Delta G_S$  с ростом температуры благоприятствует «разрыхлению» сольватной оболочки, в результате чего кислотно-основное равновесие смещается в сторону образования депротонированной формы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. Установлено, что NH-таутомеризация в нижнем синглетном  $S_1$  состоянии является доминирующим каналом дезактивации энергии фотовозбуждения таутомера T2 свободного основания 10-(4,6-дихлоропиримидинил)-5,15-димезитил-коррола. NH-таутомеризация в нижнем синглетном  $S_1$  состоянии следует уравнению Аррениуса с частотным фактором  $k_{25}^0 = 4,6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$  и энергией активации  $E_a = 4,6 \text{ ккал/моль}$ . Величина константы скорости NH-таутомеризации  $k_{25}$  растет с увеличением температуры: при 293 К она равна  $1,48 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ , а при 318 К составляет  $2,78 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . [1, 4, 7-11]

2. Установлено, что NH-таутомеризация в нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии коротковолнового таутомера T2 приводит к существенной температурной зависимости квантовых выходов дезактивации энергии электронного возбуждения таутомера T2. В результате, при  $T = 318 \text{ К}$  практически 90% энергии электронного возбуждения ансамбля молекул 10-(4,6-дихлоропиримидинил)-5,15-димезитил-коррола в растворе после фототаутомеризации аккумулируется на нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии длинноволнового таутомера T1. [1, 9-11]

3. Исследованы молекулярная структура, электронные спектры поглощения и флуоресценции свободных оснований 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола и 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола в растворах и показано, что их спектры поглощения и флуоресценции представляют собой суперпозицию спектров двух NH-таутомеров. Выполнено отнесение полос к определенным электронным и вибранным переходам. Обнаружено, что в нижнем возбужденном  $S_1$  состоянии **H<sub>3</sub>TAlkK** происходит эффективная NH-таутомеризация, в то время как в молекуле **H<sub>3</sub>OAlkK** смещение равновесия между двумя NH-таутомерами не происходит, что объяснено различиями во взаимном расположении нижнего возбужденного  $S_1$  состояния у двух NH-таутомеров. Показано, что изотопное H/D замещение в ядре макроцикла **H<sub>3</sub>TAlkK**orroла приводит к уменьшению константы скорости NH-

таутомеризации в  $S_1$  состоянии и, соответственно, к увеличению вклада коротковолнового NH-таутомера в суммарный спектр флуоресценции. [3, 6, 12]

4. В результате совместного анализа экспериментальных результатов и результатов квантово-химических расчетов предложено, что в основе различий спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик двух исследованных корролов лежит молекулярная конформация макроцикла. При замещении атомов  $C_2$  и  $C_{18}$  в дипиррольном фрагменте коррола из-за стерических взаимодействий размеры ядра макроцикла увеличиваются, что способствует планаризации макроцикла, а если данные положения не замещены, то размеры ядра макроцикла уменьшаются, в результате чего увеличивается амплитуда неплоскостных искажений макроцикла. Длина связи  $C_1-C_{19}$  в дипиррольном фрагменте является маркером данных взаимодействий. [3, 6, 12]

5. Обнаружено, что в растворах 5,10,15-триарилкорролов в этаноле находятся в равновесии три типа поглощающих центров: два NH-таутомера свободного основания и депротонированная форма, их соотношение определяется кислотно-основными свойствами ядра макроцикла, которое модулируется донорно-акцепторными свойствами периферических заместителей. Установлено, что в основе влияния растворителей на кислотно-основное равновесие в ядре макроцикла корролов лежат процессы специфической сольватации, которые при переходе от полярных апротонных растворителей к протонным приводят к протонированию атомов азота пирролениновых колец в ядре макроцикла. Эти процессы определяются основностью  $pK_a$  пиррольных атомов азота в ядре макроцикла. [2, 5]

6. Исследована температурная зависимость электронных спектров поглощения растворов семейства 5,10,15-триарилкорролов в этаноле в интервале температур 288 – 328 К и установлено, что рост температуры приводит к депротонированию свободных оснований. Депротонирование подчиняется уравнению Вант Гоффа с энергией активации  $E_a=2,0$  ккал/моль, которая в пределах ошибки измерений одинакова для всех исследованных соединений. Предложено, что температура влияет на процесс депротонирования опосредовано, определяя величину диэлектрической проницаемости этанола. Снижение диэлектрической проницаемости с ростом температуры смещает кислотно-основное равновесие в сторону образования депротонированной формы. Величина термохромных эффектов определяется основностью пиррольных атомов азота, которая зависит от архитектуры периферического замещения макроцикла. [2, 5]

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Идентификация спектрально-люминесцентного отклика свободных оснований корролов с различной архитектурой периферического замещения на изменение физико-химических свойств окружения (полярность, рН, температура) формирует основу для использования корролов в качестве базовых соединений для разработки перспективных молекулярных люминесцентных зондов и сенсоров. Посредством варьирования количества и типа периферических заместителей, а также при их присоединении в различные положения тетрапиррольного макроцикла, можно в широких пределах варьировать их рабочие диапазоны и чувствительность.

Результаты исследования термохромизма свободных оснований корролов, обусловленного специфическими многоцентровыми взаимодействиями, внедрены в образовательный процесс при подготовке студентов I ступени высшего образования УО «Белорусский государственный технологический университет» (Справка о внедрении представлена в Приложении А к диссертации).

### **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ**

#### **Статьи в научных изданиях в соответствии с п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь**

1. Температурная зависимость дезактивации возбужденного синглетного  $S_1$ -состояния свободных оснований корролов / Ю. Х. Ажиб, Т. Б. Карлович, Л. Л. Гладков, В. Маес, Н. Н. Крук // Журн. прикл. спектр. – 2019. – Т. 86, № 3. – С. 353 – 359.
2. Термохромизм растворов корролов в этаноле / Ю. Х. Ажиб, А. А. Минченя, П. Г. Климович, В. Маес, Н. Н. Крук // Журн. прикл. спектр. – 2019. – Т. 86, № 5. – С.697 – 704.
3. Спектрально-люминесцентные свойства и NH-таутомерия свободных оснований алкилированных производных корролов / Ю. Х. Ажиб, Д. В. Кленицкий, И. В. Вершиловская, Д. В. Петрова, А. С. Семейкин, В. Маес, Л. Л. Гладков, Н. Н. Крук // Журн. прикл. спектр. – 2020. – Т. 87, № 3. – С. 377 – 385.

#### **Статьи в сборниках материалов научных конференций**

4. Temperature dependence of the corrole tautomerization rate / Y. Ajeeb, T. Karlovich, V. Savva, M. Kruk, W. Dehaen, W. Maes // VI Конгресс физиков Беларуси : сборник научных трудов, Минск, 20–23 ноября 2017 г. / Институт физики НАН Беларуси; редкол.: С.Я. Килин (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2017. – С. 313–314.

5. Термохромизм растворов свободных оснований 5,10,15-замещенных корролов в этаноле [Электронный ресурс] / Ю.Х. Ажиб, Н.Н. Крук, П.Г. Климович, А.А. Минченя, В. Маес // Информационные технологии: материалы 84-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 3–15 февраля 2020 г. / БГТУ; отв. за издание И.В. Войтов. – Минск, 2020. – С. 220–222.

6. Взаимосвязь молекулярной конформации и спектрально-люминесцентных свойств свободных оснований алкилированных корролов / Д.В. Кленицкий, И.В. Вершиловская, Н.Н. Крук, Л.Л. Гладков, В. Маес, Ю.Х. Ажиб // Информационные технологии : материалы 85-й науч.-техн. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 1-13 февраля 2021 года [Электронный ресурс] / отв. за издание И.В. Войтов; УО БГТУ. – Минск : БГТУ, 2021. – С. 17 – 20.

### **Тезисы докладов**

7. Temperature and heavy atom effects on the free base corrole tautomerization / Y. Ajeeb, V. Knyukshto, T. Karlovich, M. Kruk, W. Dehaen, W. Maes // 11-я Международная Школа-конференция молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов : тезисы докладов, Иваново, 19–23 сентября 2017 г. / ФГБОУ ВО ИГХТУ. – Иваново, 2017. – С. 69–70.

8. Температурная зависимость NH-таутомеризации свободных оснований корролов [Электронный ресурс] / Т.Б. Карлович, Ю.Х. Ажиб, Н.Н. Крук // Физико-математические науки : тезисы докладов 82-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 1–14 февраля 2018 г. / УО БГТУ; отв. за издание И.В. Войтов. – Минск, 2018. – С. 9.

9. Temperature Dependence of NH-tautomerization Rate in Free Base Corroles / Y. Ajeeb, T. Karlovich, W. Maes, W. Dehaen, M. Kruk // 10-th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines ICPP-10: Book of Abstracts, Munich, Germany, July 1–7, 2018. – Munich, 2018. – P. 398.

10. Computer simulation of the free base corrole tautomerization / Y. Ajeeb, T. Karlovich, V. Savva, M. Kruk, W. Dehaen, W. Maes // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем: Междунар. науч. конф.; XIII съезд Белорусского общественного объединения фотобиологов и биофизиков, Минск, 27–29 июня 2018 г. / Изд. центр БГУ ; редкол.: И.Д. Волотовский [и др.]. – Минск, 2018. – С. 131.

11. Temperature Control of the NH-tautomerization Rate and Photophysical Properties of Free Base Corroles / Y. Ajeeb, T. Karlovich, W. Maes, W. Dehaen, M. Kruk // International Workshop on Photochemistry of Organic Molecules dedicated to the 85-th anniversary of academician G.P. Gurinovich, Minsk, September 18–20, 2018. BSTU, Program and Book of Abstracts. – Minsk, 2018. – P. 51.

12. Individual spectral-luminescent properties of NH-tautomers of the alkylated derivatives of the free base corroles [Электронный ресурс] / Y.N. Ajeeb, D.V Petrova, D.V. Klenitsky, I.V. Vershilovskaya, A.S. Semeikin, W. Maes, L.L. Gladkov, M.M Kruk // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем: тезисы докладов междунар. науч. конф., XIV съезд Белорусского общественного объединения фотобиологов и биофизиков, Минск, 17–19 июня 2020 г. / Белорус. гос. ун-т.; редкол.: И.Д. Волотовский (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2020. – С. 159.

**РЕЗЮМЕ**

Ажиб Юзеф Халим

**СПЕКТРОСКОПИЯ NH-ТАУТОМЕРНЫХ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ**

**Ключевые слова:** свободные основания корролов, NH-таутомеризация, кислотно-основные равновесия, фотофизические свойства, спектрально-люминесцентные характеристики, термохромизм.

**Цель работы:** установление роли NH-таутомеризации, кислотно-основных равновесий в ядре тетрапиррольного макроцикла и архитектуры периферического замещения в формировании спектрально-люминесцентных характеристик свободных оснований корролов и определение закономерностей дезактивации энергии электронного возбуждения NH-таутомеров.

**Методы исследования:** стационарная абсорбционная и флуоресцентная спектроскопия, математическое моделирование.

**Использованная аппаратура:** спектрофотометры, спектрофлуорометры.

**Полученные результаты и их новизна.** Установлена доминирующая роль NH-таутомеризации коротковолнового таутомера T2 в дезактивации нижнего синглетного  $S_1$  состояния свободных оснований корролов. Показано, что эффективность NH-таутомеризации алкилированных производных коррола управляется архитектурой периферического замещения макроцикла. Впервые выполнена интерпретация электронных спектров поглощения и флуоресценции алкилированных корролов и идентифицированы индивидуальные спектры поглощения и флуоресценции NH-таутомеров; установлены особенности формирования спектров поглощения по сравнению с производными корролов, замещенными по метиновым мостикам. Впервые обнаружен термохромизм растворов 5,10,15-триарилкорролов в этаноле и предложен его механизм, заключающийся в смещении кислотно-основных равновесий в ядре тетрапиррольного макроцикла, вызванном температурной зависимостью диэлектрической проницаемости этанола.

**Рекомендации по использованию и область применения.** Полученные результаты позволяют предложить корролы в качестве базовых соединений для разработки перспективных молекулярных люминесцентных зондов и сенсоров; существенны для понимания механизмов формирования фотофизических свойств свободных оснований корролов. Область применения – молекулярная спектроскопия, фотобиология, биофизика, фотомедицина.

## РЭЗЮМЕ

Ажыб Юзэф Халім

### СПЕКТРАСКАПІЯ НН-ТАЎТАМЕРНЫХ І КІСЛОТНА-АСНОЎНЫХ РАЎНАВАГ СВАБОДНЫХ АСНОВАЎ КАРОЛАЎ

**Ключавыя словы:** свабодныя асновы каролаў, НН-таўтамерызацыя, кіслотна-асноўныя раўнавагі, фотафізічныя ўласцівасці, спектральна-люмінесцэнтныя характарыстыкі, тэрмахрамізм.

**Мэта работы:** устанаўленне ролі НН-таўтамерызацыі, кіслотна-асноўных раўнаваг у ядры тэтрапірольнага макрацыкла і архітэктуры перыферычнага замяшчэння ў фарміраванні спектральна-люмінесцэнтных характарыстык свабодных асноваў каролаў і вызначэнне заканамернасцей дэактывацыі энергіі электроннага ўзбуджэння НН-таўтамераў.

**Метады даследавання:** стацыянарная абсарбцыйныя і флуарэсцэнтная спектраскапія, матэматычнае мадэляванне.

**Скарыстаная апаратура:** спектрафатометры, спектрафлуарометры.

**Атрыманыя вынікі і іх навізна.** Устаноўлена дамінуючая роля НН-таўтамерызацыі кароткахвалевага таўтамера T2 у дэактывацыі ніжняга сінглетнага S<sub>1</sub> стану свабодных асноваў каролаў. Паказана, што эфектыўнасць НН-таўтамерызацыі алкіліраваных вытворных каролаў кіруецца архітэктурай перыферычнага замяшчэння макрацыкла. Упершыню выканана інтэрпрэтацыя электронных спектраў паглынання і флуарэсцэнцыі алкіліраваных каролаў і ідэнтыфікаваны індывідуальныя спектры паглынання і флуарэсцэнцыі НН-таўтамераў; устаноўлены асаблівасці фарміравання спектраў паглынання ў параўнанні з вытворнымі каролаў, якія замешчаныя па метынавых мосціках. Упершыню выяўлены тэрмахрамізм раствораў 5,10,15-трыарылкаролаў у этаноле і прапанаваны яго механізм, які заключаецца ў зруху кіслотна-асноўных раўнаваг у ядры тэтрапірольнага макрацыкла, абумоўленым тэмпературнай залежнасцю дыэлектрычнай пранікальнасці этанола.

**Рэкамендацыі па выкарыстанню і вобласць прымянення.** Атрыманыя рэзультаты дазваляюць прапанаваць каролы ў якасці базавых злучэнняў для распрацоўкі перспектыўных малекулярных люмінесцэнтных зондаў і сэнсараў; істотныя для таго каб зразумець механізмы фарміравання фотафізічных уласцівасцей свабодных асноваў каролаў. Вобласць прымянення – малекулярная спектраскапія, фотабіялогія, біяфізіка, фотамедыцына.

## SUMMARY

Ajeeb Yousef Halim

### SPECTROSCOPY OF NH-TAUTOMERIC AND ACID-BASE EQUILIBRIA OF THE FREE BASE CORROLES

**Keywords:** free bases of corroles, NH-tautomerization, acid-base equilibria, photophysical properties, spectral-luminescent characteristics, thermochromism.

**The aim of this work** is to establish the role of NH-tautomerization, acid-base equilibria in the tetrapyrrolic macrocycle core, and the architecture of peripheral substitution in the formation of the spectral-luminescent characteristics of free base corroles, as well as to determine the features of the electronic excitation energy deactivation in NH-tautomers.

**Methods of research:** steady-state absorption and fluorescence spectroscopy, mathematical modeling.

**Equipment used:** spectrophotometers, spectrofluorometers.

**The results obtained and their novelty.** The dominant role of NH-tautomerization of the short-wavelength T2 tautomer in the deactivation of the lowest singlet  $S_1$  state of the free base corroles has been established. It was shown that the efficiency of NH-tautomerization of alkylated corrole derivatives is controlled by the architecture of the peripheral substitution of the macrocycle. The interpretation of the electronic absorption and fluorescence spectra of alkylated corroles was performed for the first time and the individual absorption and fluorescence spectra of NH-tautomers were identified; the features of the formation of absorption spectra in comparison with derivatives of corroles bearing substituents at the methine bridges are established. Thermochromism of solutions of 5,10,15-triarylcorrols in ethanol has been discovered for the first time and its mechanism has been proposed, which consists in a shift of acid-base equilibria in the tetrapyrrolic macrocycle core due to the temperature dependence of the dielectric constant of ethanol.

**Recommendations for future use and application fields.** The obtained results make it possible to propose corroles as basic compounds for the development of promising molecular luminescent probes and sensors; essential for understanding the mechanisms of the photophysical properties formation of the free base corroles. Application fields are the molecular spectroscopy, photobiology, biophysics, photomedicine.



АЖИБ  
Юзеф Халим

**СПЕКТРОСКОПИЯ NH-ТАУТОМЕРНЫХ И КИСЛОТНО-  
ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ  
КОРРОЛОВ**

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук  
по специальности 01.04.05 – Оптика

Подписано в печать 21.12. 2021 г. Формат 60x90/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура «Times». Печать  
Объем: 1,5 усл. печ. л.; 1,2 уч.-изд. л.  
Тираж 60 экз. Заказ № 7

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ИНСТИТУТ ФИЗИКИ  
имени Б. И. СТЕПАНОВА НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
БЕЛАРУСИ»

220072, Минск, пр. Независимости, 68-2.

Отпечатано на ризографе ИНСТИТУТА ФИЗИКИ НАН Беларуси