

**ЭФФЕКТ ПАМЯТИ В КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЯХ
СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ**

Известно, что непланарная конформация макроцикла в корролах обусловлена сокращением размеров ядра макроцикла в результате замены одного метинового мостика C_a-C_a связью и наличием трех протонов в ядре макроцикла, что приводит к различию констант кислотности (основности) индивидуальных пиррольных (пирролениновых) колец и, как следствие, к различным величинам pK_a двух NH-таутомеров. Кроме этого, в результате пирамидализации пиррольных атомов азота и поворота пиррольных колец в целом относительно средней плоскости макроцикла атомы азота экспонируются в раствор, что значительно увеличивает вероятность межмолекулярных контактов с молекулами окружения в сольватной оболочке. Возрастание реакционной способности NH групп в свободных основаниях тетрапиррольных макроциклов с неплоским строением макроцикла привело к формулировке концепции активной NH связи, а неэквивалентность индивидуальных пиррольных колец положена в основу концепции многоцентровых межмолекулярных взаимодействий, которая привлечена для объяснения механизма депротонирования свободных оснований корролов в полярных апротонных растворителях [1].

Данные особенности макроцикла корролов делают эти соединения привлекательными с точки зрения перспектив создания на их основе молекулярных сенсоров и катализаторов. В работе изучены спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики протонированной и депротонированной форм 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола (далее соответственно обозначенные H_4Cor^+ , H_2Cor^- , H_3Cor) в диметилформамиде (ДМФА) при их образовании непосредственно из свободного основания (протонирование и депротонирование H_3Cor) и из формы-антипода (протонирование H_2Cor^- и депротонирование H_4Cor^+). Растворы приготавливали в диметилформамиде, концентрация коррола в растворах составляла $5 \cdot 10^{-6}$ М и определялась спектрофотометрически с использованием известных величин коэффициентов экстинкции. Спектры поглощения и спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре СМ 2203. Квантовый выход флуоресценции определяли методом с образцом сравнения, качестве которого использовали свободное основание 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола ($\Phi_{фл} = 0,142$). Протонированную H_4Cor^+ и депротонированную H_2Cor^- формы получали путем добавления в раствор 20 – 40 мкл H_2SO_4 или 20 – 40 мкл ДБУ.

В результате выполнения работы показано, что спектры поглощения в основном состоянии каждой из двух форм не зависят от способа получения, что свидетельствует об отсутствии различий в формировании сольватной оболочки молекул в основном синглетном S_0 состоянии. В то же время в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии обнаружены отличия в спектрах флуоресценции и величине квантового выхода флуоресценции $\Phi_{фл}$ для форм, полученных различными способами. Сделан вывод о формировании сложной сольватной оболочки протонированной и депротонированной форм при их образовании из форм-антиподов, что приводит к протеканию в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии специфических межмолекулярных взаимодействий, результатом которых является тушение флуоресценции депротонированной формы и разгорание флуоресценции депротонированной формы. Предложено описать совокупность полученных результатов как гистерезис флуоресценции протонированных и депротонированных форм корролов [2].

ЛИТЕРАТУРА

1 Крук, Н. Н. Феноменология многоцентровых межмолекулярных взаимодействий в ядре макрогетероциклических соединений / Н.Н. Крук // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2023. № 2 (272). С. 34 – 39.

2 Шакель, А. Ю. Гистерезис флуоресценции корролов в кислотном-основном равновесии / А. Ю. Шакель, А. М. Сохибова, Д. В. Петрова, Н. Н. Крук // Журн. прикл. спектр. – 2024. – Т. 91, № 2. – принята к печати.