



3-й Международный семинар по  
спектроскопии и фотохимии  
макрогетероциклических соединений  
16–18 октября 2024 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

Роль периферического замещения и строения  
макрогетероцикла в формировании основности порфиринов  
в нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии

А.Ю. Шакель, А. Д. Мельник, Н.Н. Крук

УО «Белорусский государственный технологический университет»  
220006, ул. Свердлова, 13а, Минск, Республика Беларусь, e-mail: a.shakel@mail.ru

В работе изучена основность гидрофильных 5,10,15,20-тетраарил-замещенных порфиринов в нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии. Установлено, что изменение основности  $\Delta pK_a$  нижнего возбужденного синглетного  $S_1$  состояния порфиринов по сравнению с основным  $S_0$  состоянием определяется электронными эффектами периферических заместителей. Величина  $\Delta pK_a \sim 0$ , если заместители обладают только индуктивным эффектом, а если электронное взаимодействие включает в себя резонансную составляющую, то величина  $\Delta pK_a$  изменяется, причем для электроноакцепторных заместителей основность уменьшается. Кооперативный характер протонирования в  $S_1$  состоянии исследованных порфиринов сохраняется.

При переходе к гетерозамещенным производным основные свойства макрогетероцикла в основном  $S_0$  и нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состояниях существенно изменяются. В 21-тиа-порфирине снижается кооперативность протонирования в основном  $S_0$  и нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состояниях. Обнаружено, что величина  $\Delta pK_a$  значительно больше, чем у порфирина с той же архитектурой периферического замещения. Предложено, что это обусловлено необходимостью значительной конформационной релаксации и соответствующих изменений в сольватной оболочке молекулы для присоединения протонов. С помощью подхода, основанного на цикле Фёрстера, охарактеризованы термодинамические характеристики протонирования в основном  $S_0$  и нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состояниях и обнаружено значительное изменение энтропии активации  $\Delta \Delta S^\ddagger$  протонирования порфиринов в возбужденном состоянии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ Республики Беларусь «Конвергенция 2025» (подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии», задание 3.03.10 (НИР 2)).*

ЛИТЕРАТУРА

А.Ю. Шакель, А. Д. Мельник, Н. Н. Крук Журн. прикл. спектр. 91 (2024) 327–334.