

research and practice conference Munich, October 16-17, 2014/ Vela VerlagWaldkraiburg–Munich–Germany, 2014.– P. 21-29.

4. Козлова, Т.В. Использование мускусной утки в интегрированном рыбоводстве на мелиоративном водоеме Припятского Полесья / Т.В. Козлова, А.И.Козлов, М.В.Шалак, О.А. Глушаков / Рыбоводство и рыбное хозяйство. №1, 2014. – С.40-45.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ 5,10,15,20-ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ

Крук Н.Н.¹, Вершиловская И.В.¹, Гуринович В.В.²

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

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Полученные к настоящему времени экспериментальные данные показывают, что физико-химические свойства и спектрально-люминесцентные характеристики тетрапиррольных соединений и супрамолекулярных систем, включающих тетрапиррольные хромофоры, в которых тетрапиррольные макроциклы связываются с соседними молекулярными фрагментами посредством арильных спейсеров, существенно зависят от степени свободы ароматических арильных заместителей [1 и ссылки в ней]. Показано, что, варьируя количество заместителей (спейсеров) и/или их тип, можно добиться плавного изменения фотофизических и люминесцентных характеристик молекул в требуемом направлении. Это весьма существенно в случае формирования протонированных форм тетрапиррольных молекул, поскольку их формирование сопряжено с существенным искажением планарности макроцикла и формированием так называемых неплоских конформеров седлообразного типа. Для арильных заместителей, характеризующихся высокой степенью стерических взаимодействий с макроциклом из-за наличия объемных групп в одном или обоих *орто*-положениях арильных фрагментов, степень седлообразного искажения макроцикла оказывается существенно ниже [1, 2]. При этом становится возможным стабилизировать монопротонированную форму порфирина, в отличие от молекулы 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, для которого формирование монопротонированной формы в обычных условиях не наблюдается. Очевидно, что в случае замещений, обеспечивающих смешанное

стерически затрудненное и стерически свободное вращение арильных заместителей, следует ожидать сложную спектральную картину. Вместе с тем, последовательное изменение величины стерических взаимодействий в таких системах может обеспечить условия для плавного изменения их кислотно-основных, фотофизических и спектрально-люминесцентных характеристик. Введение стерически затрудненных арильных заместителей окажет влияние на синергизм взаимного влияния наклона пиррольных колец и поворота арильных колец на величину и характер седлообразных искажений тетрапиррольного макроцикла [3].

Закономерности влияния вращательной степени свободы арильных заместителей на флуоресцентные характеристики и кислотно-основные свойства *мезо*-замещенных порфиринов исследовались для серии смешанных 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов со строением A_4 , A_3B , A_2B_2 -*цис*, A_2B_2 -*транс*, AB_3 и B_4 , где А – фенил, В – мезитил (2,4,6-метил-фенил). Результаты измерения флуоресцентных характеристик порфиринов данной серии показывает, что для свободных оснований форма спектров и квантовый выход флуоресценции сходны, в то время как для моно- и дважды протонированных форм наблюдаются существенные различия (таблица 1, рисунок 1). Установлено, что для протонированных форм изменение архитектуры A_2B_2 -*цис* \leftrightarrow A_2B_2 -*транс* сопровождается скачкообразным изменением молекулярной конформации макроцикла, причем различие в энергии *цис*- и *транс*-конформеров составляет примерно 70 см^{-1} .

Таблица 1. Флуоресцентные характеристики свободных оснований, моно- и дважды протонированных форм смешанных 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов.

Архитектура замещения	Форма	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$, нм		$\Phi_{\text{фл}} \times 10^2$
		$Q_x(0,0)$	$Q_x(1,0)$	
A_4	H_2P	651,0	717,0	9,0
	H_3P^+	-	-	-
	H_4P^{2+}	687,0	$\sim 750,0$	10,5
A_3B	H_2P	649,0	717,0	7,0
	H_3P^+	666,0	$\sim 715,0$	6,0
	H_4P^{2+}	676,0	$\sim 740,0$	10,2
A_2B_2 - <i>цис</i>	H_2P	649,0	717,0	6,6
	H_3P^+	656,0	$\sim 710,0$	10,0
	H_4P^{2+}	667,0	$\sim 725,0$	17,6
A_2B_2 - <i>транс</i>	H_2P	649,0	717,0	6,6
	H_3P^+	653,0	$\sim 710,0$	13,5
	H_4P^{2+}	667,0	$\sim 720,0$	21,0

Таблица 1. Продолжение

Архитектура замещения	Форма	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$, нм		$\Phi_{\text{фл}} \times 10^2$
		$Q_x(0,0)$	$Q_x(1,0)$	
AV ₃	H ₂ P	649,0	717,0	7,1
	H ₃ P ⁺	647,0	694,0	13,0
	H ₄ P ²⁺	657,0	715,0	21,5
B ₄	H ₂ P	649,0	717,0	8,3
	H ₃ P ⁺	638,0	693,0	20,8
	H ₄ P ²⁺	649,0	705,0	30,0

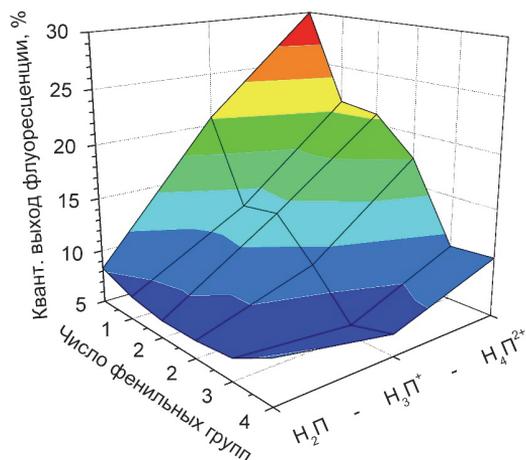


Рисунок 1. Зависимость квантового выхода флуоресценции исследованных соединений от числа стерически незатрудненных *мезо*-заместителей и состояния протонирования макроциклического ядра.

Таким образом, флуоресцентные характеристики смешанных 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов и их протонированных форм могут быть предсказаны на основании архитектуры периферического замещения. Увеличение числа *орто*-замещенных арильных фрагментов приводит к росту квантового выхода флуоресценции моно- и дважды протонированных форм и стабилизирует монопротонированную форму.

Литература

1. Presselt, M. Quantum chemical insights into the dependence of porphyrin basicity on the *meso*-aryl substituents: thermodynamics, buckling, reaction

- sites and molecular flexibility / M. Presselt [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. - V. 17, № 21. – p. 14096 – 14106.
2. Kruk, M. M. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins / M. M. Kruk, A. S. Starukhin, W. Maes // Macroheterocycles. – 2011. - V. 4, № 2. – p. 69 – 79.
 3. Вершиловская, И. В. Кислотно-основные и фотофизические свойства асимметричных дендримеров с порфириновым ядром / И. В. Вершиловская, Н. Н. Крук // Труды БГТУ, Химия и технология органических веществ, материалов и изделий. – 2015. – № 4 (177). – с. 19 – 23.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОНФОРМЕРОВ ТЕТРА-(3-*N*-МЕТИЛПИРИДИЛ)-ПОРФИРИНА В РАСТВОРАХ

Крук Н.Н., Люлькович Е.С.

*Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь, e-mail: krukmiakai@yahoo.com*

Производные водорастворимого катионного 5,10,15,20-тетра-(*N*-метилпиридил)-порфирина впервые были синтезированы почти 40 лет назад и стали одними из наиболее часто используемых в научных экспериментах водорастворимых порфиринов [1-6]. Эти соединения обнаружили высокую фотодинамическую активность в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий, способность к комплексообразованию с ДНК, высокую эффективность фотосенсибилизированного образования синглетного молекулярного кислорода, в том числе при двухфотонном возбуждении [2, 4-5]. Для этих соединений было впервые обнаружено явление галохромии водорастворимых тетрапиррольных соединений [3].

Атом азота в макроцикле пиридильного заместителя может располагаться по отношению к атому $S_{\text{мезо}}$ тетрапиррольного макроцикла в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях. Среди этих производных наиболее изучены *пара*-замещенные соединения, а физико-химические свойства и спектрально-люминесцентные характеристики *орто*- и *мета*-замещенных порфиринов к настоящему времени изучены фрагментарно [1]. Вызывает значительный интерес детальное рассмотрение электронной структуры и фотофизических характеристик *мета*-замещенного производного - 5,10,15,20-тетра-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина. Интерес обусловлен