

**РОЛЬ ГЕТЕРОАТОМА В ФОРМИРОВАНИИ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ 21-ТИО- И 21,23-ДИТИО-5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА В РАСТВОРАХ****И. В. Вершиловская<sup>1</sup>, Е. С. Люлькович<sup>1,2</sup>, С. Г. Пуховская<sup>3</sup>,  
Ю. Б. Иванова<sup>4</sup>, А. О. Плотникова<sup>3</sup>, Н. Н. Крук<sup>1\*</sup>**

УДК 535.37+539.19

<sup>1</sup> Белорусский государственный технологический университет,  
220006, Минск, Беларусь; e-mail: krukikalai@yahoo.com<sup>2</sup> РУП “Белмедпрепараты”,  
220007, Минск, Беларусь; e-mail: lisa.lulkovich@gmail.com<sup>3</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, Иваново, Россия; e-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru<sup>4</sup> Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской АН,  
153045, Иваново, Россия; e-mail: jjiv@yandex.ru

(Поступила 3 декабря 2019)

Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики 21-тио-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и 21,23-дитио-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина в растворах при температуре 293 К. На основании четырехорбитальной модели Гоутермана обсуждена природа спектральных сдвигов полос поглощения при гетерозамещении. Показано, что тушение флуоресценции гетеропорфиринов обусловлено эффектом внутреннего тяжелого атома, в качестве которого выступает гетероатом тиофенового кольца.

**Ключевые слова:** гетеропорфирины, спектр поглощения, спектр флуоресценции, молекулярная орбиталь, спин-орбитальное взаимодействие.

The spectral-luminescent properties of the 21-thia-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin and 21,23-dithia-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin were studied in solutions at 293 K. The origin of the spectral shifts upon heterosubstitution was discussed on the basis of the Gouterman four-orbital model. It was shown that the quenching of the fluorescence of heteroporphyrins is due to the effect of the internal heavy atom, the role of which plays heteroatom of the thiophene ring.

**Keywords:** heteroporphyrins, absorption spectrum, fluorescence spectrum, molecular orbital, spin-orbit interaction.

**Введение.** Одним из способов структурной модификации соединений порфиринового ряда является замена одного или нескольких пиррольных колец на пятичленные циклические фрагменты, содержащие другие гетероатомы, например S или O. Поскольку структура макроцикла полученных таким способом соединений отличается фактически лишь заменой одного или нескольких атомов азота на другие гетероатомы, эти соединения предлагается называть гетеропорфиринами [1—3]. Отличие между пирролом и фураном либо тиофеном, содержащими в качестве гетероатома, соответственно, кислород или серу, заключается в том, что если азот в молекуле пиррола несет атом водорода, то кислород или сера содержат неподеленную пару электронов на  $sp^2$ -орбиталях. В результате у моно-

**HETEROATOM ROLE IN THE FORMATION OF THE SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF THE 21-THIA- AND 21,23-DITHIA-5,10,15,20-TETRAPHENYLPORPHYRIN IN SOLUTIONS****I. V. Vershilovskaya<sup>1</sup>, L. S. Liulkovich<sup>1,2</sup>, S. G. Pukhovskaya<sup>3</sup>, Yu. B. Ivanova<sup>4</sup>, A. O. Plotnikova<sup>3</sup>,  
M. M. Kruk<sup>1\*</sup>** (<sup>1</sup> Belarusian State Technological University, Minsk, 220006, Belarus; e-mail: krukikalai@yahoo.com; <sup>2</sup> RUE Belmedpreparaty, Minsk, 220007, Belarus; e-mail: lisa.lulkovich@gmail.com; <sup>3</sup> Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000, Russia; e-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru; <sup>4</sup> G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045, Russia; e-mail: jjiv@yandex.ru)

\* Автор, с которым следует вести переписку.

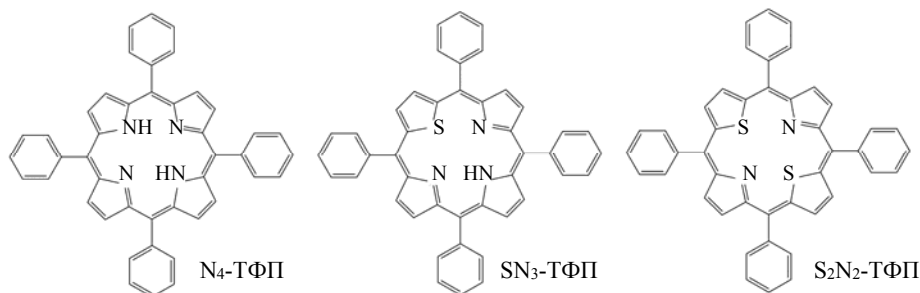
замещенных гетеропорфиринов в ядре тетрапиррольного макроцикла будет один протон, а у дважды замещенных — ни одного (рис. 1). Поскольку данные гетероциклы обладают таким же количеством  $\pi$ -электронов, как и пиррол, содержащие их гетеропорфирины по-прежнему будут иметь 26  $\pi$ -электронов, удовлетворяющих правилу ароматичности Хюккеля  $4n+2$ . В результате спектрально-люминесцентные свойства гетеропорфиринов в целом сохраняют преемственность по отношению к порфиринам [1—3].

Несмотря на то что первый синтез гетеропорфиринов был осуществлен 50 лет назад [4—6], интенсивные исследования этих соединений начались практически спустя четверть века (см. ссылки в обзорах [1—3]). Основное внимание уделено разработке высокоэффективных методов синтеза новых гетеропроизводных, а также формированию комплексов с металлами, поскольку наличие у гетероатома(ов) неподеленной пары электронов существенно изменяет координационные свойства молекулы и позволяет стабилизировать металлокомплексы со степенью окисления +1, что невозможно в случае порфиринов. В результате спектрально-люминесцентных исследований показано [1, 7—10], что для гетеропорфиринов характерны bathochromные сдвиги в электронных спектрах поглощения, сопровождающиеся увеличением коэффициента экстинкции. Эти характеристики вызвали интерес у исследователей с точки зрения перспективности практического использования гетеропроизводных порфиринов в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии [11—13]. Установлено, что квантовый выход фотосенсибилизированного образования синглетного молекулярного кислорода  $\Phi_{\Delta}$  моно- и дважды замещенными тиопроизводными 5,10,15,20-тетра-*para*-фенилпорфиринов составляет 0.74—0.80, и они проявляют высокую фотосенсибилизационную токсичность в экспериментах *in vitro* [13]. Длинноволновый сдвиг полос поглощения, а следовательно, спектров флуоресценции вызвал большой интерес к гетеропроизводным порфиринов как акцепторам при переносе заряда и энергии в мультимолекулярных ансамблях, моделирующих процессы аккумуляции солнечной энергии и разделения зарядов в фотосинтетическом аппарате [3, 14, 15].

Таким образом, в вопросах синтеза гетеропорфиринов, формирования ковалентно и нековалентно связанных мультимолекулярных ансамблей на основе (с использованием) гетеропорфиринов, хелатирования гетеропорфиринами ионов металлов достигнут значительный прогресс и опубликовано большое количество научных работ (см., например, [1—3]). Вместе с тем ряд фундаментальных вопросов, касающихся электронной структуры, кислотно-основных свойств в основном и возбужденных состояниях, формирования каналов дезактивации энергии электронного возбуждения в гетеропорфиринах, к настоящему времени мало изучены. Опубликованные результаты имеют фрагментарный характер и не позволяют сформировать целостную картину внутримолекулярных релаксационных процессов и влияния гетерозамещения на ароматичность порфиринового макроцикла и природы больших bathochromных сдвигов в электронных спектрах поглощения.

В настоящей работе изучены спектрально-люминесцентные характеристики 21-тио-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина ( $\text{SN}_3$ -ТФП) и 21,23-дитио-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина ( $\text{S}_2\text{N}_2$ -ТФП) в дихлорметане с использованием методов абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. С помощью теоретического подхода, основанного на четырехорбитальной модели Гоутермана, для изучаемых соединений рассчитан конфигурационный состав длинноволнового электронного перехода и определен характер изменения энергии молекулярных орбиталей, участвующих в формировании электронных переходов. Найдены квантовые выходы флуоресценции и проанализирована взаимосвязь измеренных величин со спин-орбитальными взаимодействиями в  $\pi$ -сопряженной системе макроцикла. Тушение флуоресценции гетеропорфиринов интерпретировано на основании представлений об усилении спин-орбитального взаимодействия при гетерозамещении.

**Материалы и методы исследования.** В качестве объектов исследования использованы свободные основания  $\text{SN}_3$ -ТФП и  $\text{S}_2\text{N}_2$ -ТФП, синтезированные по предложенной ранее методике [2]:



Порфирины растворяли в дихлорметане (Aldrich, spectroscopic grade). Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции растворов исследуемых порфиринов зарегистрированы на спектрофлуорометре SM2203 (ЗАО “Солар”, Беларусь). Концентрация порфиринов в растворах  $\sim 1 \cdot 10^{-6}$  М определена спектрофотометрическим способом с использованием известных коэффициентов экстинкции [16]. Растворы находились в стандартных кварцевых кюветах  $1 \times 1$  см, которые помещались в кюветное отделение спектрофлуорометра, термостатированное при 293 К. Квантовый выход флуоресценции измерен относительным способом [17]. В качестве эталонного соединения использовано свободное основание 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина ( $N_4$ -ТФП), для которого квантовый выход флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}} = 0.09$  [18].

**Результаты и их обсуждение.** Электронные спектры поглощения исследуемых соединений показаны на рис. 1, положения максимумов полос поглощения и их относительные интенсивности суммированы в табл. 1. Анализ приведенных в табл. 1 данных показывает, что гетерозамещение обуславливает значительные изменения в электронных спектрах поглощения. Так, при переходе от тетрафенилпорфирина  $N_4$ -ТФП к тиозамещенному производному  $SN_3$ -ТФП наблюдается значительный bathochromic сдвиг длинноволновой  $Q_x(0,0)$ -полосы поглощения на  $700 \text{ см}^{-1}$ , а для дитиозамещенного порфирина  $S_2N_2$ -ТФП сдвиг  $1112 \text{ см}^{-1}$ . Несколько меньшие bathochromic сдвиги  $586$  и  $908 \text{ см}^{-1}$  испытывает полоса Soret. В то же время для  $Q_y(0,0)$ -полосы наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг —  $33$  и  $66 \text{ см}^{-1}$  для  $SN_3$ -ТФП и  $S_2N_2$ -ТФП. Очевидно, что данная картина обусловлена различным конфигурационным составом электронных переходов. Если молекулярная орбиталь, вовлеченная в формирование электронного перехода, имеет максимум(ы) электронной плотности либо на самом атоме серы, либо на атомах углерода тиофенового кольца, то это приведет к изменению ее энергии. Если же вместо максимумов молекулярная орбиталь имеет в этих местах узловые точки, то ее энергия должна оставаться неизменной. Как в пирроле, так и в тиофене  $\pi$ -электронная плотность

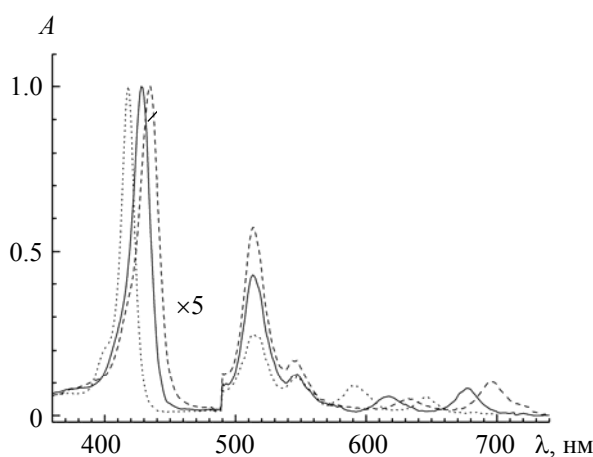


Рис. 1. Электронные спектры поглощения  $N_4$ -ТФП (пунктир),  $SN_3$ -ТФП (сплошная линия) и  $S_2N_2$ -ТФП (штриховая) в дихлорметане

**Т а б л и ц а 1.** Спектрально-люминесцентные характеристики 21-тио-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и 21,23-дитио-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина в дихлорметане при 293 К

Соединение	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}/I_{\text{отн}}$ , нм/отн. ед.					$A(0,0)/A(0,1)$	$A^2$	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ , нм		$F(0,0)/F(1,0)$	$\Delta\lambda_{\text{ст}}$ , $\text{см}^{-1}$	$\Phi_{\text{фл}} \cdot 10^2$
	$Q_x(0,0)$	$Q_x(0,1)$	$Q_y(0,0)$	$Q_y(0,1)$	$B_{\text{хв}}$			$Q_x(0,0)$	$Q_x(1,0)$			
$N_4$ -ТФП	646.0/ 0.012	591.0/ 0.018	547.0/ 0.024	515.0/ 0.05	418.0/ 1.0	0.41	0.66	653.0	717.0	1.45	166.0	9.0 (эталон)
$SN_3$ -ТФП	677.0/ 0.017	617.0/ 0.012	546.0/ 0.026	514.0/ 0.085	428.5/ 1.0	0.32	0.67	687.0	755.0	1.88	215.0	1.8
$S_2N_2$ -ТФП	696.0/ 0.021	633.0/ 0.011	545.0/ 0.034	514.0/ 0.114	434.5/ 1.0	0.32	0.69	711.0	777.0	2.71	303.0	1.2

в целом смещена от гетероатомов на орбитали цикла [19], в результате на гетероатоме локализуется некоторый положительный заряд  $\delta^+$ , а на атомах углерода  $C_a$  и  $C_b$  — отрицательный  $\delta^-$ , причем  $\delta^-(C_a) > \delta^-(C_b)$ . В тиофене это смещение сильнее, чем в пирроле, поэтому молекулярные орбитали в гетеропорфирине могут испытывать сдвиги по сравнению с порфирином.

Согласно четырехорбитальной модели Гоутермана, определяющий вклад в формирование электронных переходов в молекулах порфиринов вносят две верхние заполненные молекулярные орбитали (ВЗМО)  $b_1$  и  $b_2$  и две нижние вакантные молекулярные орбитали (НВМО)  $c_1$  и  $c_2$  [20] (рис. 2). Введение в мезо-положения макроцикла фенильных колец повышает энергию орбитали  $b_1$ , так как фенильные заместители донируют электронную плотность на макроцикл. В результате в молекуле  $N_4$ -ТФП одноэлектронная конфигурация  $b_1 \rightarrow c_1$  внесет наибольший вклад в конфигурационный состав длинноволнового электронного перехода. В молекуле  $SN_3$ -ТФП уменьшение электронной плотности на атоме серы по сравнению с  $NH$ -группой должно привести к понижению энергии орбиталей  $b_1$  и  $c_1$ , причем понижение энергии орбитали  $c_1$ , как следует из экспериментальных данных, больше. В то же время увеличение электронной плотности на атомах углерода  $C_a$  и  $C_b$  приводит к слабому увеличению энергии орбиталей  $b_2$  и  $c_2$ . Таким образом, полоса длинноволнового электронного перехода  $Q_x(0,0)$  испытывает bathochromic сдвиг от 646 к 677 нм, а максимум полосы поглощения  $Q_y(0,0)$  смещается гипсохромно к 546 нм. Второй атом серы в дитиозамещенном порфирине  $S_2N_2$ -ТФП оказывает аналогичное влияние на молекулярные орбитали, однако изменение энергии орбиталей  $b_1$  и  $c_1$  несколько меньше. По нашему мнению, это обусловлено увеличением сил кулоновского отталкивания гетероатомов в ядре макроцикла. Что касается полосы поглощения  $Q_y(0,0)$ , то здесь электронные вклады от двух атомов серы оказываются аддитивными, поскольку изменения отрицательного заряда  $\delta^-$  на орбиталях  $b_2$  и  $c_2$  меньше и локализованы на периферии макроцикла. В результате максимум  $Q_x(0,0)$ -полосы в дитиозамещенном порфирине  $S_2N_2$ -ТФП наблюдается при 696 нм, а максимум  $Q_y(0,0)$ -полосы — при 545 нм.

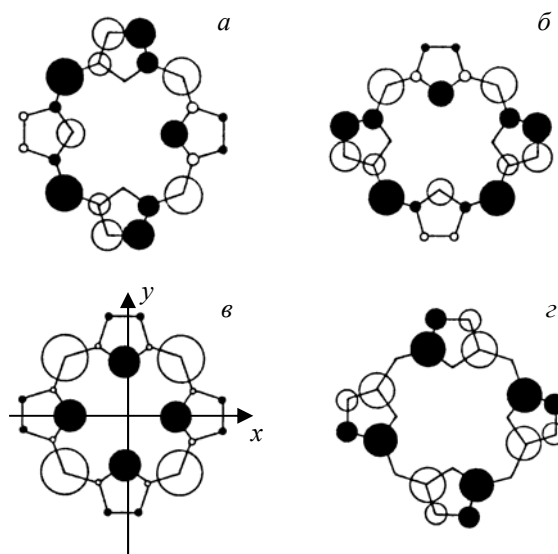


Рис. 2. НВМО  $c_1$  (а, б) и ВЗМО  $b_1$  (в) и  $b_2$  (г) порфиринового макроцикла; размер кругов пропорционален атомным орбитальным коэффициентам;  $\circ$  и  $\bullet$  — положительный и отрицательный знаки коэффициентов; ось  $x$  направлена вдоль  $NH-NH$  ( $S-S$ ), ось  $y$  — вдоль  $N-N$

Кроме сдвигов полос поглощения в спектрах следует отметить изменения их относительных интенсивностей (табл. 1). Отношение интенсивностей электронного перехода и его вибронного спутника  $A(0,0)/A(0,1)$ , пропорциональное квадрату разности энергий двух синглетных одноэлектронных конфигураций  $[E(b_1, c_1) - E(b_2, c_2)]^2$ , служит мерой конфигурационного взаимодействия в молекуле порфирина [20] и используется для оценки энергетической расстройки орбиталей  $b_1$  и  $b_2$ . Отношение  $A(0,0)/A(0,1)$  уменьшается в молекуле  $SN_3$ -ТФП до 0.32 по сравнению с  $N_4$ -ТФП ( $A(0,0)/A(0,1) = 0.41$ ), однако у дитиопроизводного  $S_2N_2$ -ТФП дальнейших изменений не наблюдается. Очевидно, что

при противоположных направлениях смещения молекулярных орбиталей  $b_1$  и  $b_2$  при гетерозамещении их энергетическая расстройка может быть одинаковой только в случае, когда энергия орбитали  $b_2$  становится больше энергии орбитали  $b_1$ . Это означает, что стабилизация орбитали  $b_1$  за счет уменьшения электронной плотности на гетероатомах серы оказывается большей, чем дестабилизация за счет увеличения электронной плотности четырьмя фенильными заместителями в *мезо*-положениях макроцикла. Таким образом, можно предложить схему расположения ВЗМО и НВМО в гетерозамещенных молекулах  $\text{SN}_3$ -ТФП и  $\text{S}_2\text{N}_2$ -ТФП, показанную на рис. 3.

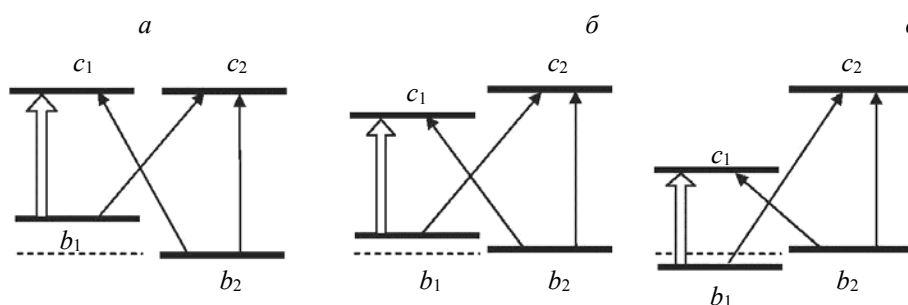


Рис. 3. Схематическая диаграмма относительного расположения НВМО и ВЗМО в  $\text{N}_4$ -ТФП (а),  $\text{SN}_3$ -ТФП (б) и  $\text{S}_2\text{N}_2$ -ТФП (в); масштаб по вертикальной оси условный

Вклад в конфигурационный состав длинноволнового электронного перехода в случае невырожденных одноэлектронных конфигураций ( $b_1, c_1$ ) и ( $b_2, c_2$ ) должен увеличиваться для одноэлектронной конфигурации, которая обладает меньшей энергией, в случае гетеропорфиринов это ( $b_1, c_1$ ). С использованием основанного на четырехорбитальной модели Гоутермана подхода, апробированного нами ранее [21], рассчитаны относительные вклады одноэлектронных конфигураций в формирование длинноволнового электронного перехода. В табл. 1 приведен вклад  $A^2$  для конфигурации ( $b_1, c_1$ ). Из-за существенных различий в положении молекулярных орбиталей у гетеропорфиринов по сравнению с порфиринами рост вклада одной из одноэлектронных конфигураций при гетерозамещении наблюдается при уменьшении расстройки ВЗМО, в то время как у “классических” порфиринов рост наблюдается при увеличении расстройки ВЗМО. Полученное значение  $A^2$  указывает на то, что в гетеропорфиринах характер конфигурационного взаимодействия отличается от такового в порфиринах, для которых характер конфигурационного взаимодействия не изменяется ни при формировании неплоских конформеров тетрапиррольного макроцикла, ни при переходе от свободных оснований к металлокомплексам, ни при модификации периферии макроцикла заместителями с существенно различающимися донорно-акцепторными характеристиками [21]. Следует отметить, что полученное значение  $A^2 = 0.69$  для  $\text{S}_2\text{N}_2$ -ТФП согласуется с 0.64, рассчитанным методом функционала плотности (TD DFT) [22], и верно отражает тенденцию изменения конфигурационного состава длинноволнового электронного перехода при гетерозамещении.

Спектры флуоресценции гетерозамещенных порфиринов  $\text{SN}_3$ -ТФП и  $\text{S}_2\text{N}_2$ -ТФП показаны на рис. 4. Длинноволновый сдвиг положения полос в спектрах флуоресценции отражает уменьшение энергии нижнего возбужденного синглетного  $S_1$ -состояния при гетерозамещении, которое рассмотрено выше. При этом следует отметить прогрессивное увеличение стока сдвига для тио- ( $215 \text{ см}^{-1}$ ) и дитиопроизводных ( $303 \text{ см}^{-1}$ ), что можно объяснить большей стабилизацией возбужденного  $S_1$ -состояния по сравнению с основным состоянием. С одной стороны, стабилизация обусловлена тем, что в тиофене поляризация электронного облака сильнее, чем в пирроле [19]. С другой стороны, в тиопорфиринах происходит изменение размеров ядра макроцикла, вызванное большим радиусом атома серы и увеличением длины связей  $\text{C}_a\text{-S}$  в тиофене [19], в результате чего формируются более благоприятные условия для взаимодействия атома S с молекулами растворителя. В то же время спектры флуоресценции изученных соединений подчиняются правилу зеркальной симметрии Степанова. Изменение относительной интенсивности полос в спектрах флуоресценции при образовании тио- и дитиопроизводных примерно пропорционально изменению отношения интенсивностей полос  $Q_x(0,0)/Q_x(0,1)$  в спектрах поглощения (табл. 1). Эти проявления указывают на отсутствие заметной конформационной релаксации в возбужденном  $S_1$ -состоянии исследуемых тиопорфиринов.

Как отмечено в [1—3], в гетеропроизводных порфиринов происходит усиление тушения флуоресценции по сравнению с порфиринами с такой же архитектурой периферического замещения. Обнаружено, что в оксопорфинах тушение флуоресценции мало, в тиопорфинах квантовый выход флуоресценции значительно уменьшается, а в случае селенопорфиринов флуоресценция потушена полностью ( $\Phi_{\text{фл}} < 0.001$ ), при этом время жизни флуоресценции в указанном ряду соединений также сокращается [1, 9, 13, 23]. Однако вопрос о причинах падения квантового выхода флуоресценции не исследовался.

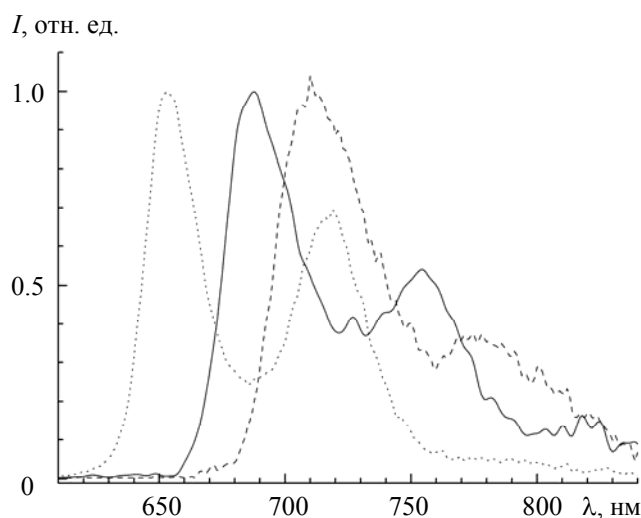


Рис. 4. Нормированные на пиковую интенсивность спектры флуоресценции N<sub>4</sub>-ТФП (пунктир), SN<sub>3</sub>-ТФП (сплошная линия) и S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-ТФП (штриховая) в дихлорметане;  $\lambda_{\text{возб}} = 545$  нм

Гетеропорфирины различаются природой гетероатома, и одной из атомных характеристик, по которой сильно различаются атомы N, O, S, Se, является константа спин-орбитальной связи  $\zeta$  [24]. Действительно, в этом ряду величина  $\zeta$  последовательно растет:  $78 < 154 < 365 < 1659$  см<sup>-1</sup>, соответственно, должна возрастать сила спин-орбитальных взаимодействий в  $\pi$ -сопряженной макрогетероциклической системе. Характерное проявление спин-орбитальных взаимодействий при анализе гомологических молекулярных систем, различающихся либо типом, либо количеством возмущающих атомов, — линейная зависимость констант скоростей интеркомбинационных переходов от суммы квадратов констант спин-орбитальной связи  $\Sigma \zeta^2$  в двойных логарифмических координатах [25]. Поскольку как в порфиринах, так и в гетеропорфинах доминирующим каналом внутримолекулярной дезактивации энергии электронного возбуждения является интеркомбинационная  $S_1 \rightarrow T_1$ -конверсия [13, 26], увеличение ее константы скорости при усилении спин-орбитального взаимодействия приведет к тушению флуоресценции. Квантовый выход флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}} = k_{\text{фл}} / (k_{\text{фл}} + k_{S_1S_0} + k_{S_1T_1})$  определяется отношением константы скорости флуоресценции к сумме скоростей всех каналов дезактивации  $S_1$ -состояния, в которой доминирует константа скорости интеркомбинационной конверсии  $k_{S_1T_1}$ , причем только она зависит от величины спин-орбитального взаимодействия. Поэтому для анализа можно использовать непосредственно квантовый выход флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$ . Такая зависимость для исследуемых соединений приведена на рис. 5 (по оси абсцисс отложена сумма квадратов констант спин-орбитальной связи гетероатомов в ядре макроцикла, т. е. N<sub>4</sub>, SN<sub>3</sub>, S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>). Константой спин-орбитальной связи протонов пренебрегали в силу ее малости ( $\zeta = 0.24$  см<sup>-1</sup>) [24]. Анализ полученной зависимости показывает, что тушение флуоресценции при переходе от N<sub>4</sub>-ТФП к SN<sub>3</sub>-ТФП и далее к S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-ТФП можно объяснить усилением спин-орбитального взаимодействия в макроцикле. Очень хорошая аппроксимация линейной функцией свидетельствует о том, что этот канал тушения является доминирующим, а все другие возможные факторы следует считать второстепенными. Выполненный нами анализ известных литературных данных по квантовым выходам флуоресценции гетеропорфиринов также показывает наличие линейных зависимостей и таким образом подтверждает правильность предложенной интерпретации.

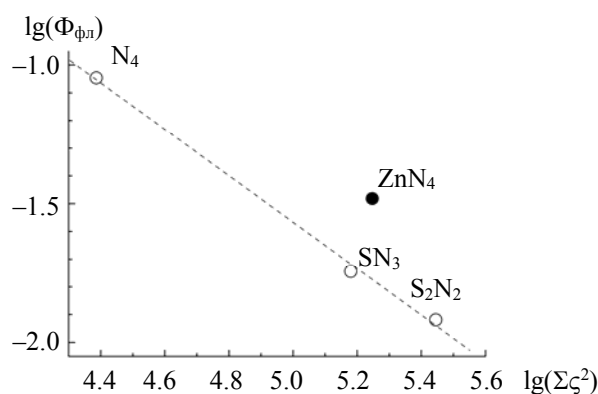


Рис. 5. Зависимость квантового выхода флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$  исследуемых соединений от  $\Sigma\zeta^2$  в двойных логарифмических координатах

Константы спин-орбитальной связи  $\zeta$  у атомов Zn и S близки: 390 и 365  $\text{см}^{-1}$ . Поэтому представляет интерес сравнить роль спин-орбитального взаимодействия в металлокомплексе и гетеропорфирине (см. рис. 5). Отметим, что в металлокомплексе Zn-ТФП спин-орбитальное возмущение в ядре макроцикла создается четырьмя гетероатомами азота и ионом цинка, т. е.  $\text{ZnN}_4$ . Очевидно, что эта точка не укладывается на полученную нами зависимость для гетеропорфиринов, что, по нашему мнению, вполне объяснимо. Действительно, квантовый выход флуоресценции при формировании металлокомплекса Zn-ТФП уменьшается до 0.033, что примерно вдвое больше, чем у  $\text{SN}_3$ -ТФП. Это означает, что спин-орбитальное возмущение, создаваемое атомом серы, который находится в составе  $\pi$ -сопряженной макрогетероциклической системы, гораздо сильнее, чем возмущение, создаваемое ионом металла, координированным в ядре макроцикла. Сопоставление эффективности тушения флуоресценции гетерозамещенных молекул ТФП и производных ТФП с замещенными галогенид-ионами в *орто*- и *пара*-положениях фенильными кольцами [27—31] показывает, что в последнем случае сравнимые значения квантового выхода флуоресценции достигаются при  $\Sigma\zeta^2$ , большей на порядок. Таким образом, если источник спин-орбитального возмущения (в исследуемом случае — гетероатом) находится в составе  $\pi$ -сопряженной системы макроцикла, то эффективность спин-орбитальных взаимодействий резко возрастает. Это предоставляет возможность тонкой подстройки фотофизических характеристик молекулы с помощью относительно слабых воздействий. В силу больших количественных различий в величине спин-орбитального взаимодействия при гетерозамещении в макроцикле и присоединении к макроциклу периферических заместителей либо координации в ядре макроцикла ионов металлов логично дифференцировать эти два случая.

**Закключение.** Впервые изучены электронные спектры поглощения и флуоресценции 21-тио-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и 21,23-дитио-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина в растворах. На основании четырехорбитальной модели Гоутермана проанализированы природа спектральных сдвигов при гетерозамещении и характер конфигурационного взаимодействия. Предположено, что тушение флуоресценции гетеропорфиринов обусловлено эффектом внутреннего тяжелого атома, в качестве которого выступает(ют) гетероатом(ы). Показано, что если источником спин-орбитального возмущения является один из атомов  $\pi$ -сопряженной системы макроцикла, то эффективность спин-орбитального взаимодействия в  $\pi$ -сопряженной макрогетероциклической системе резко возрастает.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Конвергенция 2020” (подпрограмма “Объединение”, задание 3.03).

- [1] L. Latos-Grazynski. In: “The Porphyrin Handbook”, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, New York (2000) 361—416
- [2] I. Gupta, M. Ravikanth. Coord. Chem. Rev., **250** (2006) 468—518
- [3] T. Chatterjee, V. S. Shetti, R. Sharma, M. Ravikanth. Chem. Rev., **117** (2016) 3254—3328
- [4] M. J. Braodhurst, R. Grigg, A. V. Johnson. J. Chem. Soc. D (1969) 1480—1482
- [5] M. J. Braodhurst, R. Grigg, A. V. Johnson. J. Chem. Soc. D (1970) 807—809
- [6] M. J. Braodhurst, R. Grigg, A. V. Johnson. J. Chem. Soc. C (1971) 3681—3690

- [7] **R. P. Pandian, T. K. Chandrasekar, G. S. S. Saini, A. L. Verma.** *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89** (1993) 677—682
- [8] **P. G. Van Patten, A. P. Shreve, J. S. Lindsay, R. J. Donohoe.** *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 4209—4216
- [9] **B. Sridevi, S. J. Narayanan, A. Shrinivasan, M. V. Reddy, T. K. Chandrasekar.** *J. Porph. Phthal.*, **2** (1998) 69—78
- [10] **S. Rai, M. Ravikanth.** *Tetrahedron.*, **63** (2007) 2455—2465
- [11] **C. E. Stilts, M. I. Nelen, D. G. Hilmey, S. R. Davies, S. O. Gollnick, A. R. Oseroff, S. L. Gibson, R. Hilf, M. R. Detty.** *J. Med. Chem.*, **43** (2000) 2403—2410
- [12] **D. G. Hilmey, M. Abe, M. I. Nelen, C. E. Stilts, G. A. Baker, S. N. Baker, F. V. Bright, S. R. Davies, Gollnick, A. R. Oseroff, S. L. Gibson, R. Hilf, M. R. Detty.** *J. Med. Chem.*, **45** (2002) 449—461
- [13] **Y. You, S. L. Gibson, R. Hilf, S. R. Davies, A. R. Oseroff, I. Roy, T. Y. Ohulchanskyy, E. J. Bergey, M. R. Detty.** *J. Med. Chem.*, **46** (2003) 3734—3747
- [14] **T. Higashino, H. Imahori.** *Dalton Trans.*, **44** (2015) 448—463
- [15] **J. S. Linsley, S. Prathapan, T. E. Johnson, R. W. Wagner.** *Tetrahedron.*, **50** (1994) 8941—8968
- [16] **R. P. Pandian, D. Reddy, N. Chidambaram, T. K. Chandrasekar.** *Chem. Sci.*, **102** (1990) 307—318
- [17] **J. N. Demas, G. A. Crosby.** *J. Phys. Chem.*, **75** (1971) 991—1024
- [18] **I. V. Vershilovskaya, S. Stefani, P. Verstappen, T. H. Ngo, I. G. Scheblykin, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk.** *Macroheterocycles*, **10** (2017) 257—267
- [19] **Б. Д. Березин, Д. Б. Березин.** Курс современной органической химии, Москва, Высшая школа (1999)
- [20] **M. Gouterman.** In: “The Porphyrins”, **3**, Ed. D. Dolphin, New York (1978) 1—165
- [21] **Е. С. Люлькович, Н. Н. Крук.** Труды БГТУ, Физико-математические науки и информатика, **6** (2015) 63—67
- [22] **T. Bruhn, C. Brückner.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015) 3560—3569
- [23] **R. P. Pandian, D. Reddy, N. Chidambaram, T. K. Chandrasekar.** *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **102** (1990) 307—315
- [24] **S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug.** *Handbook of Photochemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., New York (1993)
- [25] **С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита.** Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, пер. с англ., Москва, Мир (1972)
- [26] **Н. Н. Крук.** Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений, Минск, БГТУ (2019)
- [27] **D. J. Quimby, F. R. Longo.** *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1975) 5112—5117
- [28] **Г. Д. Егорова, В. Н. Кнюкшто, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко.** *Опт. и спектр.*, **48** (1980) 1101—1109
- [29] **V. N. Knyukshto, K. N. Solovyov, G. D. Egorova.** *Biospectroscopy*, **4** (1998) 121—133
- [30] **E. G. Azenha, A. C. Serra, M. Pineiro, M. M. Pineira, J. Seixas de Melo, L. G. Arnaut, S. J. Fromosinho, A. M. d'A. Rocha Gonsalves.** *Chem. Phys.*, **280** (2002) 177—190
- [31] **К. Н. Соловьев, Е. А. Борисевич.** *Успехи физ. наук*, **175** (2005) 247—270