

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ БЕЗМЕТАЛЬНЫХ ТЕТРАПИРРОЛОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРЕ

С. М. Арабей<sup>1\*</sup>, М. В. Бельков<sup>2</sup>, Е. А. Макарова<sup>3</sup>,  
П. П. Першукевич<sup>2</sup>, К. Н. Соловьев<sup>2</sup>

УДК 535.34/37

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-1-5-11>

<sup>1</sup> Белорусский государственный аграрный технический университет,  
Минск, Беларусь; e-mail: [serguei.arabei@gmail.com](mailto:serguei.arabei@gmail.com)

<sup>2</sup> Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>3</sup> Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей,  
Москва, Россия

(Поступила 9 сентября 2021)

*Измерены спектрально-люминесцентные характеристики и длительности флуоресценции ряда безметалльных тетрапирролов в твердых пленках поливинилбутираля при 293 и 77 К. Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии вязкостного фактора в случае исследуемого возгорания флуоресценции — для тетрапирролов, проявляющих эффект возгорания в жидких растворах (тетраазапорфина, замещенного тетраазахлорина), длительность флуоресценции в пленке увеличивается незначительно при снижении температуры до 77 К. Анализ экспериментальных данных позволяет оценить квантовые выходы внутренней и интеркомбинационной конверсии для тетраазапорфина и тетраазахлорина — фундаментальных структур в ряду тетрапирролов.*

**Ключевые слова:** безметалльные тетрапирролы, спектр поглощения, спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции, длительность флуоресценции, эффект возгорания флуоресценции.

*Spectral-luminescent characteristics and the duration of fluorescence were measured for a series of metal-free tetrapyrroles in solid films of polyvinylbutyral at 293 and 77 K. The results obtained evidence about the lack of the viscosity factor in the case of the fluorescence enhancement under study, i.e. for the tetrapyrroles showing the enhancement effect in liquid solutions (tetraazaporphin, substituted tetraazachlorin), duration of fluorescence in a film increases insignificantly on lowering temperatures to 77 K. Analysis of experimental data made it possible to estimate the quantum yields of internal conversion and inter-combinational conversion for tetraazaporphin and tetraazachlorin, which are fundamental structures in the tetrapyrrole series.*

**Keywords:** metal-free tetrapyrroles, absorption spectrum, fluorescence spectrum, fluorescence excitation spectrum, duration of fluorescence, effect of fluorescence enhancement.

**Введение.** Флуоресценция безметалльных тетраазахлоринов (дигидропорфиразинов) в растворах резко усиливается при криогенной температуре (77 К), что было обнаружено в работе [1]. Для описания этого эффекта использован термин “возгорание флуоресценции”, введенный академиком АН СССР А. Н. Терениным [2]. Новые данные по влиянию температуры на интенсивность флуоресценции тетраазахлоринов получены для двух производных гексафенилтетраазахлорина (ГФТАХ), а также для незамещенного тетраазапорфина (Н<sub>2</sub>ТАП) [3] и двух производных трибензотетраазахлорина (Н<sub>2</sub>ТБТАХ) [4]. Возгорание, значительное для Н<sub>2</sub>ТАП [3], практически отсутствует для Н<sub>2</sub>ТБТАХ [4].

---

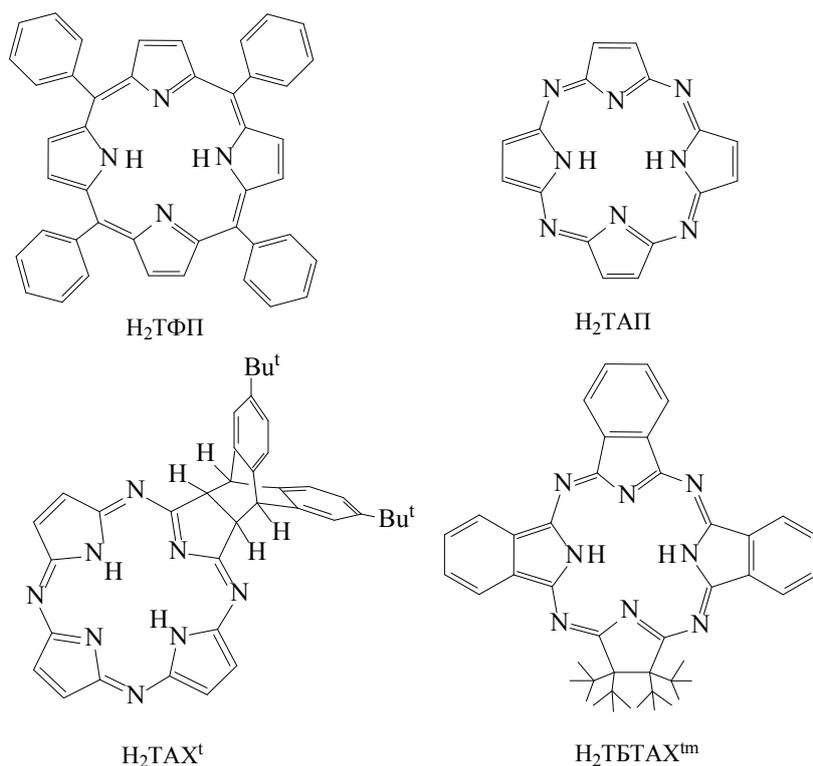
## INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE FLUORESCENCE DURATION AND ELECTRONIC SPECTRA OF METAL-FREE TETRAPYRROLES IN AN ORGANIC POLYMER

S. M. Arabei<sup>1\*</sup>, M. V. Bel'kov<sup>2</sup>, E. A. Makarova<sup>3</sup>, P. P. Pershukovich<sup>2</sup>, K. N. Solovyov<sup>2</sup> (<sup>1</sup> Belarusian State Agrarian and Technical University, Minsk, Belarus; e-mail: [serguei.arabei@gmail.com](mailto:serguei.arabei@gmail.com); <sup>2</sup> B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; <sup>3</sup> Organic Intermediates and Dyes Institute, Moscow, Russia)

Молекулы класса тетрапирролов, в том числе порфирины и хлорины (гем, хлорофилл и их производные) и их синтетические аналоги, заслуживают всесторонних спектрально-люминесцентных и фотофизических исследований в связи с их участием в процессах жизнедеятельности и многочисленными практическими применениями. Такое направление исследований тетрапирролов связано с вопросом эффективности преобразования энергии возбуждения молекулами данного класса как потенциальных фотосенсибилизаторов. Важный вопрос, который требует разрешения: является ли эффект возгорания флуоресценции молекул данного типа температурным или температурно-вязкостным. При замораживании раствора изменяются и температура, и вязкость раствора. Для исключения влияния вязкости (смещений и поворотов молекул в твердой полимерной матрице, которые возможны в жидкой среде) на результаты измерений длительности флуоресценции и спектров реализованы эксперименты, результаты которых представлены в настоящей работе.

Цель настоящей работы — изучение спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств тетраметилтрибензотетраазахлорина ( $H_2TBAX^{tm}$ , tm — тетраметил), ди(*трет*-бутилбензо)барреленозамещенного тетраазахлорина ( $H_2TAX^t$ , t указывает на наличие в дибензобарреленовом фрагменте молекулы двух *трет*-бутильных групп), а также тетраазапорфина ( $H_2TAP$ ) и незамещенного тетрафенилпорфина ( $H_2TFP$ ).

**Объекты исследования и методика эксперимента.** Выбор объектов исследования обусловлен следующими соображениями.  $H_2TФП$  считается одним из эталонных тетрапирролов с углеродными (метиновыми) мостиками, остальные — тетраазамещенные. Для  $H_2TAX^t$  получен максимальный эффект возгорания флуоресценции [1]. Наоборот, флуоресценция  $H_2TBAX^{tm}$  слабо зависит от температуры [4]. Для  $H_2TAP$  (так же, как и для  $H_2TAX^t$ ) обнаружена аномально высокая эффективность процесса безызлучательной дезактивации  $S_1 \sim S_0$  [5].



$H_2TAP$  и  $H_2TAX^t$  синтезированы по методикам [6, 7]. Дибензобарреленовый фрагмент в гидрированном пиррольном кольце стабилизирует гидрированный макроцикл против окисления. Бензозамещенный тетраазахлорин с четырьмя метильными группами на гидрированном пиррольном кольце — свободное основание трибензотетраазахлорина ( $H_2TBAX^{tm}$ ), или по систематической номенклатуре 7,7,8,8-тетраметилтрибензо[b,l,q]тетраазахлорин, синтезирован по методике [8, 9] смешанной конденсацией тетраметилсукцинонитрила с фталонитрилом.  $H_2TBAX^{tm}$  выделен экстракцией технического продукта горячим хлорбензолом с последующей хроматографией на силикагеле с хлорофор-

мом как элюентом. Наличие двух метильных заместителей у каждого из двух четвертичных атомов углерода гидрированного пиррольного кольца придает соединению большую устойчивость к окислению и гораздо большую растворимость, чем у фталоцианина, вследствие расположения метильных групп вне плоскости молекулы.  $\text{H}_2\text{TФП}$  взят из лабораторных коллекций.

Для молекул четырех тетрапиррольных соединений, включенных в твердотельные матрицы органического полимера (поливинилбутирала, ПВБ), выполнены спектральные и кинетические исследования. Образцы на основе ПВБ в виде тонких ( $d \approx 0.5\text{—}1.0$  мм) пленок, окрашенных исследуемыми соединениями, изготовлены методом полива из этанольного раствора выбранного пленкообразующего полимера. Этанол как растворитель использован по причине хорошей растворимости в нем ПВБ и исследуемых соединений. Полив осуществлялся на стеклянную горизонтальную подложку, обеспечивающую однородность пленки по толщине. Оптическая плотность в максимумах длинноволновых полос поглощения исследуемых соединений в полимерных пленках на уровне 0.2—0.3, что ослабляло эффект реабсорбции при люминесцентных измерениях. Полученные пленки ПВБ хранились длительное время (месяцы). Контрольные измерения спектрально-люминесцентных параметров образцов показали их неизменность. Можно ожидать, что в такой твердотельной среде диффузионно-вязкостные смещения фрагментов молекул вещества, включая их переориентацию и конформационные изменения, будут заторможены при комнатной температуре и вязкостная составляющая возгорания флуоресценции будет отсутствовать.

Электронные спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре Cary 500 Scan UV-VIS-NIR (Varian, США—Австралия). Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции измерены на модернизированном спектроизмерительном комплексе СДИ-2 (ЛОМО, СССР), состоящем из светосильного монохроматора возбуждения МДР-12 и монохроматора регистрации МДР-23. В качестве источника возбуждения использована ксеноновая лампа XBO-150W/1 (OSRAM, Германия). Регистрация флуоресценции осуществлялась с помощью охлаждаемых фотоумножителей ФЭУ-100 (230—800 нм) и ФЭУ-62 (600—1100 нм), работающих в режиме счета фотонов. Измерения кинетики флуоресценции (и отдельных спектров) проведены на многофункциональном спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Scientific, Япония—США—Франция) с использованием импульсного источника возбуждения DeltaDiode-314 (лазерный диод,  $\lambda_{\text{возб}} = 314$  нм,  $\Delta t \approx 900$  пс,  $f = 25$  МГц). Расчет параметров кривых затухания (характеристических времен затухания  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , а также относительных интегральных интенсивностей свечения  $A_1$  и  $A_2$  ( $A_1 + A_2 = 1$ )) проведен с помощью программы DAS6 (Horiba Scientific).

Охлаждение полимерных образцов проводилось в криостате на основе кварцевого сосуда Дьюара с жидким азотом. Образец вставляли в частично погруженный в жидкий азот медный блок с отверстиями для возбуждения и регистрации свечения. Для уменьшения помех от кипящего азота во время регистрации спектров отверстия блока располагались над поверхностью жидкого азота.

**Результаты и их обсуждение.** Спектры поглощения и флуоресценции тетрапирролов в полимерной матрице. Характерный электронный спектр поглощения  $\text{H}_2\text{TAP}$  в видимой области (рис. 1, б, кривая 1) можно рассматривать как результат снятия квазизапрета переходов  $S_1 \leftarrow S_0$  и  $S_2 \leftarrow S_0$  при замене метиновых мостиков в молекуле незамещенного порфина ( $\text{H}_2\text{P}$ ) азотными вследствие повышения электроотрицательности мостиковых атомов ( $\pi$ -центров). При этом интервал  $S_2 - S_1$  составляет  $\sim 2090$   $\text{см}^{-1}$ , что немного меньше, чем для раствора в бензоле ( $\sim 2100$   $\text{см}^{-1}$ ), и заметно меньше, чем для раствора в *n*-октане ( $\sim 2350$   $\text{см}^{-1}$ ) [10]. Область электронного  $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода в спектре поглощения  $\text{H}_2\text{TAP}$  приближенно зеркально симметрична спектру флуоресценции в случае диффузных спектров в ПВБ как при комнатной температуре, так и при 77 К.

На рис. 1, в (кривая 1) приведен спектр поглощения  $\text{H}_2\text{TAX}^{\text{I}}$  в ПВБ при комнатной температуре. В видимой области изменения спектра при гидрировании пиррольного кольца в молекуле  $\text{H}_2\text{TAP}$  (в сочетании с присоединением ди(*трет*-бутилбензо)барреленового фрагмента) сводятся к bathochromному сдвигу длинноволновой 0–0-полосы  $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода и гипсохромному сдвигу полосы  $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода. В результате таких сдвигов интервал  $S_2 - S_1$  возрастает от  $\sim 2090$  до  $\sim 4480$   $\text{см}^{-1}$ . Отметим, что электронный спектр поглощения  $\text{H}_2\text{TAX}^{\text{I}}$  отличается от  $\text{H}_2\text{TAX}$  небольшим гипсохромным сдвигом полос [7], т. е. влияние ди(*трет*-бутилбензо)барреленового фрагмента на электронную структуру тетраазахлоринового макроцикла незначительно. При снижении температуры до 77 К полосы флуоресценции и возбуждения флуоресценции  $\text{H}_2\text{TAX}^{\text{I}}$  в ПВБ (рис. 2, в, кривые 1 и 2) сужаются незначительно, хотя колебательная структура спектров проявляется более четко.

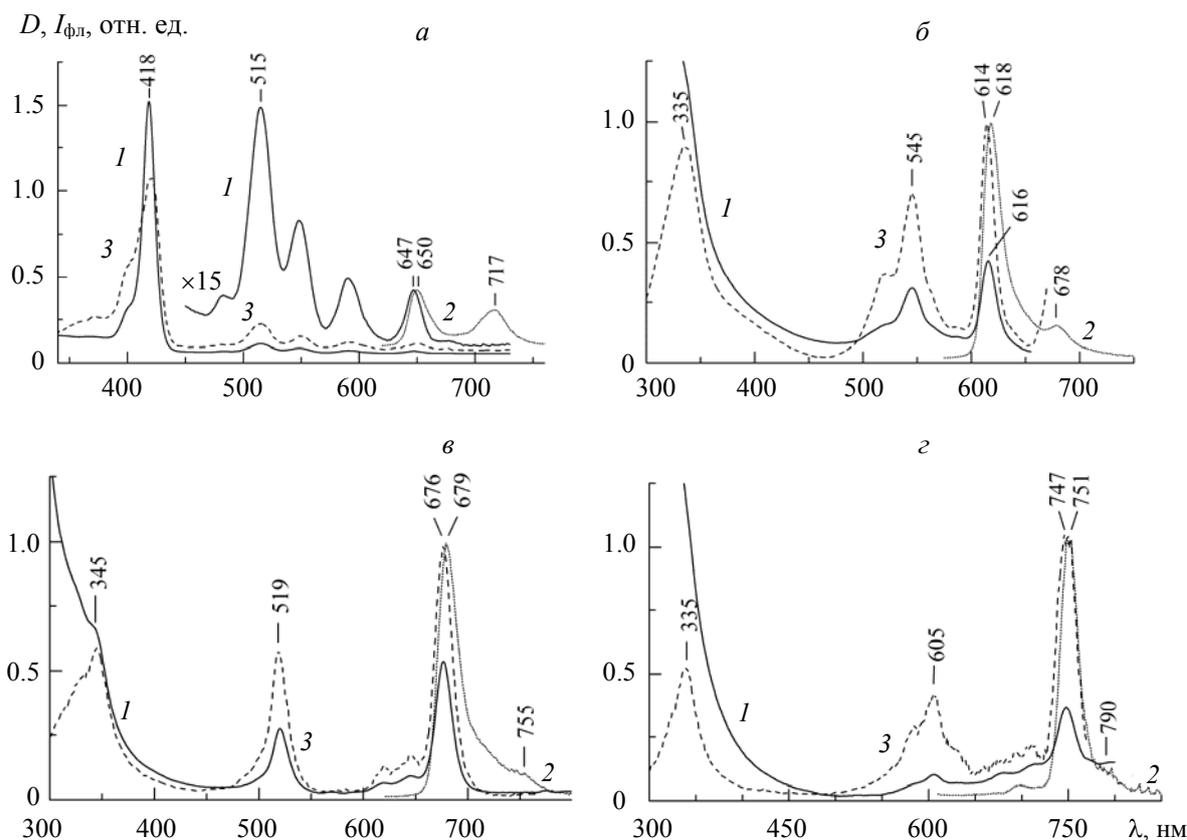


Рис. 1. Спектры поглощения (1), флуоресценции (2) и возбуждения флуоресценции (3)  $\text{H}_2\text{TФП}$  (а),  $\text{H}_2\text{ТАП}$  (б),  $\text{H}_2\text{ТАХ}^1$  (в) и  $\text{H}_2\text{ТБТАХ}^{\text{tm}}$  (г) в ПВБ при 293 К; спектры флуоресценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 514$  (а), 545 (б), 520 (в) и 605 нм (г); спектры возбуждения флуоресценции при  $\lambda_{\text{рег}} = 730$  (а), 680 (б), 760 (в) и 780 нм (г)

На рис. 1, г (кривая 1) представлен спектр поглощения  $\text{H}_2\text{ТБТАХ}^{\text{tm}}$  в ПВБ при 293 К. Видны интенсивные полосы отдельных электронных переходов. Сравнение с литературными данными показывает, что переход от жидкого раствора к твердой полимерной пленке практически не влияет на спектр поглощения: имеет место незначительный сдвиг  $S_1 \leftarrow S_0$ -полосы в ПВБ (747 нм) относительно ее положения для растворов в хлорбензоле (748 нм) [8], 2-метилтетрагидрофуране (743 нм) [4] и диметилсульфоксиде (745 нм) [4]. Аналогичный сдвиг наблюдается для “конгломерата” полос с главным максимумом около 605 нм, который, согласно данным магнитного кругового дихроизма [8] и низкотемпературных поляризационных спектров флуоресценции [4], принадлежит области чисто электронного  $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода  $\text{H}_2\text{ТБТАХ}^{\text{tm}}$ . Отсюда можно сделать оценку энергетического интервала  $S_2 - S_1$  для  $\text{H}_2\text{ТБТАХ}^{\text{tm}}$  в ПВБ, который составляет  $\sim 3150 \text{ см}^{-1}$ . Спектр флуоресценции  $\text{H}_2\text{ТБТАХ}^{\text{tm}}$  в ПВБ (кривая 2), полученный при монохроматическом возбуждении ( $\lambda_{\text{возб}} = 605 \text{ нм}$ ) и комнатной температуре, имеет максимум при 751 нм. Нарушение зеркальной симметрии спектра поглощения в области  $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода и спектра флуоресценции свидетельствует о перестройке молекулы в возбужденном  $S_1$ -состоянии. При этом стоков сдвиг  $\sim 70 \text{ см}^{-1}$  существенно меньше, чем в случае раствора в 2-метилтетрагидрофуране ( $\sim 300 \text{ см}^{-1}$  [4]). Спектр возбуждения флуоресценции  $\text{H}_2\text{ТБТАХ}^{\text{tm}}$  в пленке ПВБ, полученный при селективной регистрации при  $\lambda_{\text{рег}} = 780 \text{ нм}$  (кривая 3), практически совпадает со спектром поглощения  $\text{H}_2\text{ТБТАХ}^{\text{tm}}$  в ПВБ (кривая 1), что свидетельствует о преобладающем количестве основного вещества в образце. Слабоинтенсивная полоса флуоресценции при 695 нм указывает на то, что образец  $\text{H}_2\text{ТБТАХ}^{\text{tm}}$  имеет незначительное количество примеси. В работе [11] сделан вывод, что в образце присутствует незначительное количество  $\text{H}_2\text{Фц}$ .

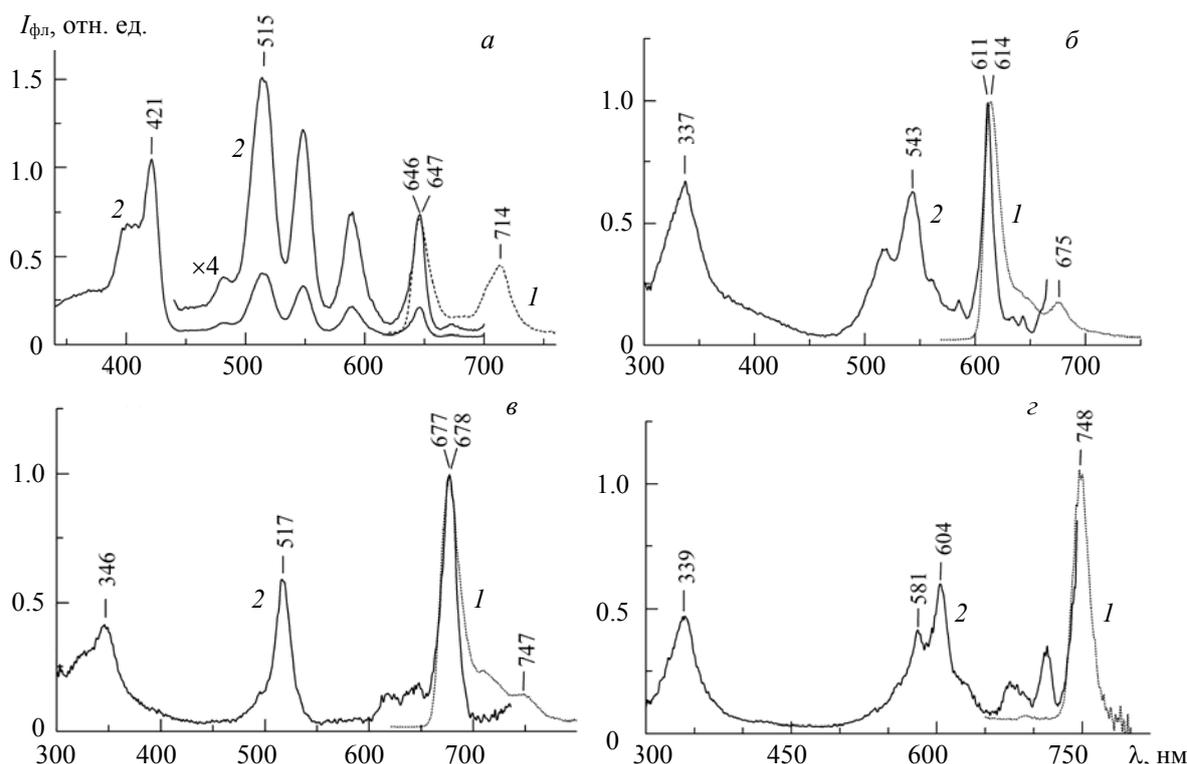


Рис. 2. Спектры флуоресценции (1) и возбуждения флуоресценции (2)  $\text{H}_2\text{TfP}$  (а),  $\text{H}_2\text{TAP}$  (б),  $\text{H}_2\text{TAX}^t$  (в) и  $\text{H}_2\text{TBTAX}^{\text{tm}}$  (г) в ПВБ при 77 К; спектры флуоресценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 414$  (а), 545 (б), 520 (в) и 605 нм (г); спектры возбуждения флуоресценции при  $\lambda_{\text{рег}} = 720$  (а), 680 (б), 760 нм (в, г)

При переходе от 293 к 77 К в спектре возбуждения флуоресценции проявляется колебательная структура. При этом полосы в видимой области несколько сужаются, а полоса  $S_0$  смещается bathochromно без видимого уширения. Так, полоса сложной формы для области  $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода (~605 нм) практически не смещается при понижении температуры до 77 К, но лучше выявляется ее структура. Спектрально-люминесцентные характеристики  $\text{H}_2\text{TfP}$  в полимерной пленке не обсуждаются, а приводятся для сравнения тетрапиррола с метиновыми мостиками.

*Влияние температуры на длительность флуоресценции.* Основным результатом работы является получение совокупности экспериментальных данных о длительностях флуоресценции ( $\tau_{\text{F}}$ ) исследуемых безметалльных тетрапирролов в пленках ПВБ (табл. 1). Как правило, изменения  $\tau_{\text{F}}$  молекул под воздействием разных факторов можно считать пропорциональными изменениям квантового выхода флуоресценции.

Т а б л и ц а 1. Длительность флуоресценции тетрапирролов в ПВБ при  $\lambda_{\text{возб}} = 314$  нм

Соединение	$\lambda_{\text{рег}}$ , нм	$T$ , К	$A_1$ , %	$\tau_1$ , нс	$A_2$ , %	$\tau_2$ , нс	$\tau_{A_1}^{77} / \tau_{A_1}^{293}$	$\tau_{A_2}^{77} / \tau_{A_2}^{293}$
$\text{H}_2\text{TfP}$	650	293	3	3.1	97	12.5	1.68	1.14
		77	5	5.2	95	14.3		
$\text{H}_2\text{TAP}$	620	293	45	3.6	55	5.7	1.78	1.68
		77	50	6.4	50	9.6		
$\text{H}_2\text{TAX}^t$	680	293	74	2.0	26	3.2	1.75	2.00
		77	84	3.5	16	6.4		
$\text{H}_2\text{TBTAX}^{\text{tm}}$	750	293	76	2.7	24	4.2	1.41	1.48
		77	84	3.8	16	6.2		

П р и м е ч а н и е:  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — характеристические времена затухания флуоресценции;  $A_1$  и  $A_2$  — относительные интегральные интенсивности свечения ( $A_1 + A_2 = 1$ ).

Экспериментальные исследования длительности флуоресценции тетрапиррольных молекул в полимерной матрице при комнатной температуре и 77 К показали, что влияние температуры невелико. Для эффекта возгорания в жидких растворах,  $\tau_F^{77}$  возрастает в 6.3 раза в случае  $H_2TAX$  и в 7.4 раза для  $H_2TAX^t$  в 2-метилтетрагидрофуране [4]. Для  $H_2TAX^t$  в полимерной матрице имеет место повышение  $\tau_F^{77}$  относительно  $\tau_F^{293}$  в 1.75 раз для большей компоненты ( $A_1$ ) и в два раза для меньшей компоненты ( $A_2$ ). Это означает, что ни закрепление молекул в матрице, ни ограничение их ориентационного движения при замораживании не могут быть основной причиной эффекта увеличения длительности флуоресценции при понижении температуры, т. е. не могут полностью отвечать за эффект возгорания флуоресценции при охлаждении жидких растворов. Для молекул, фиксированных в полимерной матрице, причинами возрастания  $\tau_F^{77}$  могут быть пространственная изомерия или изменение межмолекулярных взаимодействий при “замораживании”.

В табл. 1 приведены отношения длительностей флуоресценции для главных компонент  $A_1$  и  $A_2$  законов затухания при разных температурах:  $\tau_{A_1}^{77} / \tau_{A_1}^{293}$  и  $\tau_{A_2}^{77} / \tau_{A_2}^{293}$ . Как видно, возрастание  $\tau_F$  при 77 К для форм 1 и 2 примерно одинаково. По-видимому, они соответствуют двум сольватированным формам. Отметим, что основная компонента ( $A_2$ ) закона затухания флуоресценции  $H_2TФП$  не обнаруживает температурных особенностей (с понижением температуры  $\tau_{A_2}^{77}$  увеличивается на ~14 %), что типично для тетрапирролов с углеродными мостиками.

Вопрос об эффекте возгорания флуоресценции сопряжен с выполнением правила Ермолаева—Свешниковой [12], согласно которому сумма квантовых выходов флуоресценции ( $\phi_F$ ) и интеркомбинационной конверсии  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  ( $\phi_{ST}$ ) близка к единице:  $\phi_F + \phi_{ST} \approx 1$ . Действительно, строгое выполнение этого правила не дает оснований для поиска усиления флуоресценции. Эмпирически найденное условие выполнения правила Ермолаева—Свешниковой для тетрапирролов:  $\Delta E_{S_1S_0} > 14000 \text{ см}^{-1}$  ( $\lambda^{00} < 700 \text{ нм}$ , где  $\lambda^{00}$  — положение длинноволновой  $S_1 \leftarrow S_0$ -полосы поглощения). Энергетика органических молекул, как правило, полностью определяется соотношением:  $\phi_F + \phi_{ST} + \phi_{SS} = 1$ , где  $\phi_{SS}$  — квантовый выход переходов в канале  $S_1 \rightsquigarrow S_0$ . При этом обычно имеет место только физический процесс внутренней конверсии, когда происходит размен энергии возбуждения только на колебания ядер, т. е. когда обратимые и необратимые фотохимические процессы в молекуле отсутствуют.

В работе [5] методом пикосекундной абсорбционной спектроскопии найдено, что для  $H_2ТАП$ ,  $H_2TAX^t$  и двух изомеров (*цис*- и *транс*-) тетразабактериохлорина ( $H_2ТАБХ^{tl}$ )  $\phi_F + \phi_{ST} < 1$ . Если для гидропорфиразинов этот результат ожидаемый ( $\lambda^{00}$  близко к 700 нм,  $\phi_{SS} \neq 0$ ), то для  $H_2ТАП$  ( $\lambda^{00} \approx 610 \text{ нм}$ ) можно говорить об аномалии. Для  $H_2ТАП$   $\phi_{SS}$  кроме размена энергии возбуждения на колебания ядер может включать в себя обратимые фотохимические процессы [5].

В настоящее время измерить  $\phi_{ST}$  с достаточной точностью невозможно, однако, опираясь на то, что квантовый выход генерации синглетного кислорода  $^1O_2$  в состоянии  $^1\Delta_g$  не может быть больше  $\phi_{ST}$  ( $\phi_\Delta \leq \phi_{ST}$ ), получим уточненное значение  $\phi_{ST}$ . Поэтому измеренное значение  $\phi_\Delta = 0.47$  для  $H_2ТАП$  в толуоле [3] показывает, что оценка  $\phi_{ST}$  для  $H_2ТАП$  как 0.30—0.35 [5] сильно занижена —  $\phi_{ST}$  должно лучше соответствовать  $\phi_\Delta$ .

Таким образом, для  $H_2ТАП$  в толуоле  $\phi_F^{293} = 0.17$  и  $\phi_{SS}^{293} \approx 0.35$  [3], их сумма 0.52, тогда  $\phi_{ST} = 0.48$ , т. е. квантовый выход интеркомбинационной конверсии  $\phi_{ST} = 0.30—0.35$  [5] занижен в ~1.45 раза. Величины  $\tau_F$  и  $\phi_{ST}$  у  $H_2TAX$  и  $H_2TAX^t$  одинаковы и одинаково трактуются. Сравнивая параметры  $H_2ТАП$  и  $H_2TAX$  [5] и их оценку, получаем параметры  $H_2TAX$ :  $\phi_F = 0.03$ ,  $\phi_{ST} = 0.51$ , их сумма 0.54, т. е.  $\phi_{SS} = 0.46$ . Можно полагать, что  $\phi_{ST}$  и  $\phi_{SS}$  для этих тетрапирролов определены с достаточной точностью.

В работе [13] для ряда мезо-фенилзамещенных Pd-октаэтилпорфиринов установлено существенное сокращение времени жизни триплетных состояний в жидких растворах при комнатной температуре. Этот эффект объясняется реализацией неплоских динамических конформационных перестроек макроцикла Pd-порфирина в  $T_1$ -состоянии и, как следствие, увеличением быстрой безызлучательной дезактивации триплетного состояния, приводящей к снижению квантового выхода фосфоресценции и сокращению ее времени затухания. Возможно, конформационные превращения отвечают за изменения  $\tau_F$  при 77 К, наблюдаемые в настоящей работе.

**Заключение.** Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии вязкостного фактора в случае эффекта возгорания флуоресценции — он определяется исключительно температурой. Экспериментальные данные подтверждают идею о квазифотохимической природе низкой эффективности заселения уровня  $T_1$  у  $H_2TAП$  и гидропорфиразина [5], которая является, по-видимому, температурно-зависимым фактором.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Фотоника и электроника для инноваций” в рамках задания 1.5.

- [1] М. В. Бельков, А. А. Грищук, С. В. Дудкин, Е. А. Макарова, П. П. Першукевич, К. Н. Соловьев. Журн. прикл. спектр., **77**, № 2 (2010) 230—240 [M. V. Belkov, A. A. Grishchuk, S. V. Dudkin, E. A. Makarova, P. P. Pershukevich, K. N. Solovyov. J. Appl. Spectr., **77**, N 2 (2010) 213—222]
- [2] А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, Ленинград, Наука (1967)
- [3] П. П. Першукевич, Д. И. Волкович, Л. Л. Гладков, С. В. Дудкин, А. П. Ступак, В. А. Кузьмицкий, Е. А. Макарова, К. Н. Соловьев. Опт. и спектр., **117**, № 5 (2014) 743—761 [P. P. Pershukevich, D. I. Volkovich, L. L. Gladkov, S. V. Dudkin, A. P. Stupak, V. A. Kuzmitsky, E. A. Makarova, K. N. Solovyov. Opt. Spectrosc., **117**, N 5 (2014) 722—740; ошибки перевода исправлены в Opt. Spectrosc., **124**, N 4 (2018) 609—610]
- [4] П. П. Першукевич, Д. И. Волкович, Л. Л. Гладков, С. В. Дудкин, В. А. Кузьмицкий, Е. А. Макарова, К. Н. Соловьев. Опт. и спектр., **123**, № 4 (2017) 518—535 [P. P. Pershukevich, D. I. Volkovich, L. L. Gladkov, S. V. Dudkin, V. A. Kuzmitsky, E. A. Makarova, K. N. Solovyov. Opt. Spectrosc., **123**, N 4 (2017) 535—551]
- [5] В. А. Чернявский, П. П. Першукевич, И. К. Шушкевич, Е. А. Макарова, К. Н. Соловьев. Журн. прикл. спектр., **76**, № 5 (2009) 710—716 [V. A. Chernyavsky, P. P. Pershukevich, I. K. Shushkevich, E. A. Makarova, K. N. Solovyov. J. Appl. Spectr., **76**, N 5 (2009) 672—677]
- [6] Е. А. Макарова, Г. В. Королева, Е. А. Лукьянец. Журн. общ. химии, **69**, № 8 (1999) 1356—1361
- [7] Е. А. Макарова, G. V. Korolyova, O. L. Tok, E. A. Lukyanets. J. Porphyr. Phthaloc., **4** (2000) 525—531
- [8] T. Fukuda, E. A. Makarova, E. A. Luk'yanets, N. Kobayashi. Chem. Eur. J., **10**, N 1 (2004) 117—133
- [9] E. A. Makarova, T. Fukuda, E. A. Luk'yanets, N. Kobayashi. Chem. Eur. J., **11**, N 4 (2005) 1235—1250
- [10] С. М. Арабей, К. Н. Соловьев, Е. А. Макарова. Журн. прикл. спектр., **71**, № 1 (2004) 33—38 [S. M. Arabei, K. N. Solov'ev, E. A. Makarova. J. Appl. Spectr., **71**, N 1 (2004) 35—41]
- [11] С. М. Арабей, J.-P. Galaup, А. П. Ступак, Т. А. Павич, Е. А. Макарова, К. Н. Соловьев. Журн. прикл. спектр., **76**, № 3 (2009) 376—386 [S. M. Arabei, J.-P. Galaup, A. P. Stupak, T. A. Pavich, E. A. Makarova, K. N. Solovyov. J. Appl. Spectr., **76**, N 3 (2009) 352—361]
- [12] В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова. Acta Phys. Polonica, **34**, N 5 (1968) 771—790
- [13] A. Gorski, V. Knyukshto, E. Zenkevich, A. Starukhin, M. Kijak, J. Solariski, A. Semeikin, T. Lyubimova. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **354** (2018) 101—111