

УДК 535.37+541.65+543.4

**Д. В. Кленецкий, А. Б. Крылов**

Белорусский государственный технологический университет

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА  
N-МЕТИЛЗАМЕЩЕННОГО ОКТАЭТИЛПОРФИРИНА**

Изучены условия стабилизации моно- и дважды протонированных форм N-CH<sub>3</sub>-замещенного октаэтилпорфирина. Поскольку макроциклическое ядро слишком мало, чтобы вместить объемную метильную группу, то даже в случае свободного основания наблюдаются существенные неплоскостные искажения макроцикла. Установлено, что по сравнению с незамещенной молекулой H<sub>2</sub>OЭП отмечается bathochromное смещение всех полос в спектре поглощения свободного основания примерно на 20 нм, что вызвано формированием неплоского конформера. При переходе к протонированным формам такие различия исчезают. По-видимому, это связано с тем, что моно- и дважды протонированные формы H(N-CH<sub>3</sub>)ОЭП обладают примерно такой же степенью искажения макроцикла, как и незамещенный H<sub>2</sub>OЭП. Обнаружено, что в отличие от незамещенных аналогов наблюдается сильное тушение флуоресценции протонированных форм H(N-CH<sub>3</sub>)ОЭП. Показано, что тушение вызвано резким ростом вероятности безызлучательной дезактивации S<sub>1</sub>-состояния. Величина сдвига Стокса при образовании монопротонированной формы существенно увеличивается, а при присоединении второго протона величина сдвига уменьшается до нуля. Это указывает на то, что дважды протонированная форма молекулы H(N-CH<sub>3</sub>)ОЭП представляет собой жесткий конформер с повышенной вероятностью безызлучательной дезактивации, который не испытывает заметных конформационных перестроек в возбужденном состоянии.

**Ключевые слова:** порфирины, кислотно-основные свойства, фотофизические характеристики, флуоресценция, неплоскостные искажения.

**D. V. Klenitsky, A. B. Krylov**

Belarusian State Technological University

**MOLECULAR STRUCTURE AND ACID-BASE PROPERTIES  
OF N-METHYL SUBSTITUTED OCTAETHYLPORPHYRIN**

Stabilization of mono- and diprotonated forms of N-CH<sub>3</sub> substituted octaethylporphyrin has been studied. The macrocyclic core is too small to fit the bulky methyl group, therefore even for the free base the substantial nonplanar distortions are observed. The bathochromic shifts for about 20 nm of all the bands in the absorption spectrum are found compared unsubstituted H<sub>2</sub>OEP molecule due to the formation of a nonplanar conformer. When comparing the protonated forms these spectral differences disappear. It is likely, mono- and diprotonated forms of the H(N-CH<sub>3</sub>)OEP have about the same degree of nonplanar distortions as the unsubstituted H<sub>2</sub>OEP. The strong fluorescence quenching of protonated forms of H(N-CH<sub>3</sub>)OEP was found compared to those of unsubstituted analogs. It is shown that quenching is due to a sharp increase of probability of radiationless deactivation of S<sub>1</sub> state. The Stokes shift value increases upon the monoprotinated form formation and vanishes when diprotonated form is formed. This fact indicates that the diprotonated form of the H(N-CH<sub>3</sub>)OEP is a rigid conformer with increased radiationless deactivation rate. It has no observable conformational rearrangements in the excited state.

**Key words:** porphyrins, acid-base equilibria, photophysical properties, fluorescence, nonplanar distortions.

**Введение.** Тетрапиррольные соединения занимают исключительно важное место в природе, выполняя ряд ключевых функций в процессах фотосинтеза и обеспечения жизнедеятельности человека и животных. Данные обстоятельства обуславливают неослабевающий интерес ученых к изучению строения и свойств соединений данного класса с использованием различных методов. Известно, что тетрапиррольные соединения играют важную роль при решении научных и прикладных задач (нелинейная оптика, медицинская диагностика

и терапия, промышленные каталитические процессы, создание элементов оптических систем обработки и хранения информации). Эффективность практического использования тетрапиррольных соединений различных классов определяется их спектральными, фотофизическими и окислительно-восстановительными характеристиками.

Тетрапиррольные соединения представляют собой макроциклические молекулы, в которых четыре пиррольных кольца соединены между собой метиновыми мостиками. Родоначальником

семейства является порфин, который представляет собой незамещенный тетрапиррольный макроцикл. Синтез производных соединений возможен путем замещения атомов водорода макроцикла либо в пиррольных кольцах, либо в метиновых мостиках (периферическое замещение). Возможно также замещение протонов пиррольных колец в координационном центре молекулы. Периферическое замещение порфиринового макроцикла, которое не вносит стерических напряжений, как правило, не влияет на его планарность. Объемные заместители в координационном центре молекулы создают стерические препятствия для стабилизации планарной конформации макроцикла.

Кислотно-основные свойства являются одними из наиболее важных физико-химических свойств порфиринов. Молекулы порфиринов проявляют свойства как оснований, так и кислот (амфотерные соединения). Их основные свойства проявляются в протонировании атомов азота пиррольных колец макроцикла при взаимодействии с кислотами и образовании моно- и дважды протонированных форм [1–3]. Присоединение одного либо двух протонов в ядре тетрапиррольного макроцикла приводит к существенным конформационным изменениям молекулы. Формирование неплоских конформеров и изменение молекулярной симметрии при присоединении дополнительных протонов в ядре тетрапиррольного макроцикла являются основными факторами, приводящими к различиям спектральных характеристик протонированных продуктов и свободных оснований.

Цель данной работы заключается в выяснении закономерностей образования моно- и дважды протонированных форм N-замещенного 21-метил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина ( $H(N-CH_3)OEP$ ), особенностей его молекулярной структуры, а также исследовании его спектральных и фотофизических характеристик. Молекулярная структура свободного основания исследованного соединения показана на рис. 1. Следует отметить, что первый синтез соединений данного типа был выполнен в начале 70-х гг. прошлого столетия, однако механизмы влияния такого рода замещения на спектрально-люминесцентные характеристики тетрапиррольных соединений выяснены не были.

**Основная часть.** Замещение пиррольного протона в тетрапиррольном макроцикле алкильной группой оказывает сильное влияние на конформацию макроцикла, так как макроциклическое ядро слишком мало, чтобы вместить такую объемную группу. В этом случае должны наблюдаться существенные неплоские искажения макроцикла. На рис. 2 показана

оптимизированная структура свободного основания изучаемой молекулы, полученная в результате квантово-химических расчетов полупериодическим методом РМЗ.

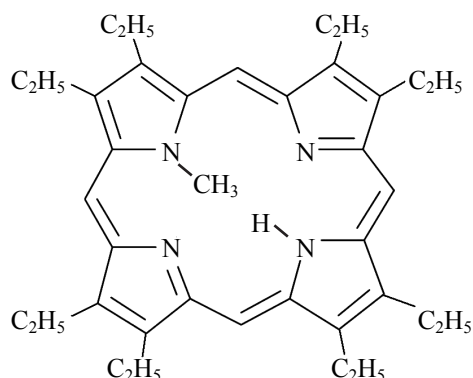


Рис. 1. Молекулярная структура N-замещенного 21-метил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина

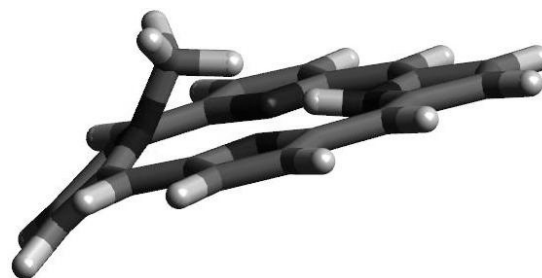


Рис. 2. Оптимизированная структура свободного основания  $H(N-CH_3)OEP$ . Этильные группы на периферии молекулы не показаны

Протонированные формы  $H(N-CH_3)OEP$  получены методом спектрофотометрического титрования в ацетонитриле (АН) хлорной кислотой ( $HClO_4$ ). Измеренные спектры поглощения в видимой области спектра для свободного основания ( $H(N-CH_3)OEP$ ), моно- ( $H(N-CH_3)OEP^+$ ) и дважды ( $H(N-CH_3)OEP^{2+}$ ) протонированных форм приведены на рис. 3. Для свободного основания в видимой области наблюдаются четыре полосы с максимумами при 640, 584, 532 и 502 нм. Для монопротонированной формы в спектре доминируют три полосы с максимумами при 604, 548 и 534 нм. Согласно предложенному ранее объяснению [4], основная причина такой трансформации спектра поглощения заключается в уменьшении величины энергетического зазора  $\Delta E(S_2 - S_1)$  при присоединении протона. Так, величина  $\Delta E(S_2 - S_1)$  для свободных оснований порфиринов составляет около  $3000 \text{ см}^{-1}$ .

В данном случае образование неплоского конформера монопротонированной формы вызывает уменьшение величины  $\Delta E(S_2 - S_1)$  до  $822 \text{ см}^{-1}$ . Присоединение второго протона

и образование дважды протонированной формы приводит к упрощению спектра поглощения (имеются всего два максимума в спектре при 602 и 555 нм) благодаря ее более высокой симметрии.

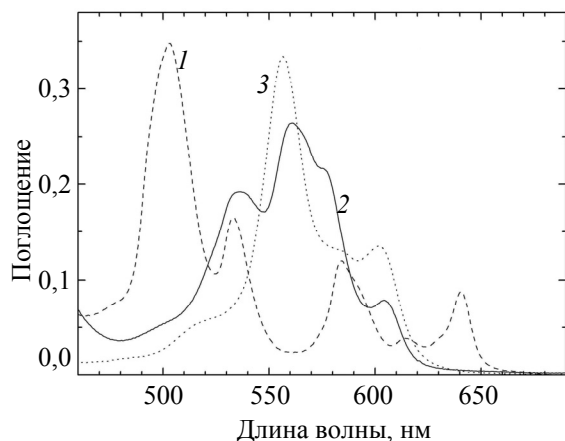


Рис. 3. Спектры поглощения в видимой области: 1 – для свободного основания; 2, 3 – моно- и дважды протонированных форм в АН соответственно

Следует отметить, что по сравнению с незамещенной в ядре молекулой  $H_2OЭП$  наблюдается батохромное смещение всех полос в спектре поглощения примерно на 20 нм. По нашему мнению, это вызвано формированием неплоского конформера при замещении макроциклического ядра. Действительно, как отмечено в работе [5], при таком замещении неизбежно происходит разворот противоположных пиррольных колец относительно средней плоскости макроцикла, поскольку сумма радиусов Ван-дер-Ваальса для метильной группы и протона ( $0,2 + 0,12 = 0,32$  нм) существенно превышает радиус полости тетрапиррольного макроцикла ( $\sim 0,2$  нм). Такое объяснение согласуется с данными, полученными методами рентгеноструктурного анализа [6, 7]. При переходе к протонированным формам различия в спектрах поглощения  $H(N-CH_3)OЭП$  и  $H_2OЭП$  практически исчезают. По-видимому, это связано с тем, что моно- и дважды протонированные формы  $H(N-CH_3)OЭП$  обладают примерно такой же степенью искажения макроцикла, как и незамещенный в ядре  $H_2OЭП$ . Для выяснения причин данного явления были выполнены квантово-химические расчеты молекулярной структуры полуэмпирическим методом РМЗ. Для оптимизированной структуры измерялись величины углов наклона пирролов, которые являются мерой седлообразного искажения макроцикла. В таблице пиррол с метильной группой обозначен как пиррол 1, а противоположный протонированный пиррол – пиррол 3. Жирным шрифтом выделены значения для

непротонированного пиррола в монопротонированной форме. Верхняя и нижняя величины относятся соответственно к *цис*- и *транс*-положениям двух протонов.

#### Величины углов наклона пирролов к плоскости макроцикла для свободного основания, моно- и дважды протонированной форм

Формы N-метилзамещенного октаэтипорфина	$H(N-CH_3)OЭП$	$H(N-CH_3)OЭП^+$	$H(N-CH_3)OЭП^{2+}$
Пиррол 1	-29,4	-27,4 -26,0	-24,3
Пиррол 2	2,7	3,0 0,9	4,5
Пиррол 3	-1,0	-1,7 <b>-1,0</b>	11,8
Пиррол 4	2,6	<b>2,2</b> 0,6	4,5

Очевидно, что метилирование приводит к сильному наклону пиррола 1 уже у свободного основания и при дальнейшем присоединении протонов величина угла практически не изменяется. Отметим также, что результат оптимизации геометрии макроцикла для монопротонированной формы оказывается близким в случае *цис*- и *транс*-конформеров, различающихся положением протонов относительно метильной группы. А именно, пиррольное кольцо, которое должно быть протонировано при образовании дважды протонированной формы, остается практически в плоскости тетрапиррольного макроцикла.

Молекулы моно-N-метилзамещенного  $H(N-CH_3)OЭП$  и его протонированных форм обладают флуоресценцией. Установление каналов дезактивации энергии электронного возбуждения в протонированных формах тетрапиррольных молекул представляет собой важную задачу для спектроскопии макрогетероциклических соединений в целом, а также имеет практическую значимость в связи с возможностью использования данных молекулярных систем при создании наноразмерных люминесцентных сенсоров различного назначения. Спектры флуоресценции приблизительно зеркально симметричны спектрам поглощения (рис. 3 и 4).

Образование моно- и дважды протонированных форм приводит к существенному тушению флуоресценции. Так, для свободного основания величина квантового выхода

флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$  равна 0,066, а при образовании моно- и дважды протонированных форм она уменьшается соответственно до 0,0082 и 0,0011. Выполненные нами измерения кинетик затухания флуоресценции показали, что протонирование сопровождается ростом вероятности флуоресценции  $k_{\text{фл}}$ . Так, для свободного основания  $\text{H}(\text{N}-\text{CH}_3)\text{ОЭП}$  вероятность флуоресценции равна  $4,9 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ , а для моно- и дважды протонированных форм – соответственно  $1,5 \cdot 10^7$  и  $1,1 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Данный факт показывает, что тушение вызвано не уменьшением вероятности излучательной дезактивации, а, напротив, резким ростом вероятности безызлучательной дезактивации  $S_1$ -состояния.

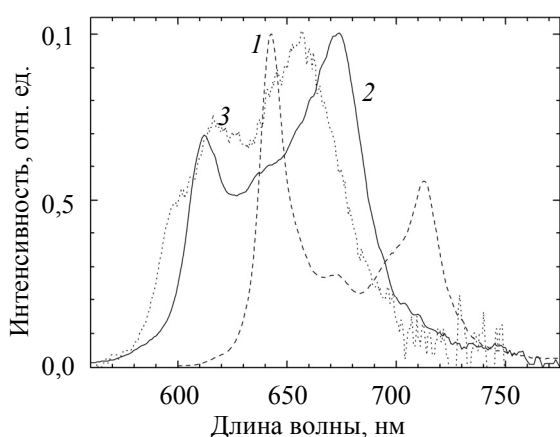


Рис. 4. Спектры флуоресценции в видимой области: 1 – для свободного основания; 2, 3 – моно- и дважды протонированных форм в АН соответственно

На рис. 5 приведена зависимость величины квантового выхода флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$  от рН раствора. По данной кривой титрования, а также по кривым титрования спектров поглощения были определены величины рК для основного и возбужденного  $S_1$ -состояния. Полученное значение  $\text{pK} = 8,35 \pm 0,15$  оказалось одинаковым для основного и возбужденного состояний. Данный факт указывает на то, что для изучаемого соединения отсутствуют сдвиги в кислотно-основном равновесии при заселении возбужденного  $S_1$ -состояния по сравнению с основным электронным состоянием.

Совместный анализ спектров флуоресценции и поглощения показывает, что величина сдвига Стокса  $\Delta\lambda_{\text{Ст}} = \lambda_{\text{погл}} - \lambda_{\text{фл}}$  при образовании монопротонированной формы суще-

ственно изменяется. Она возрастает от 61 до  $189 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с величиной, измеренной для свободных оснований. При присоединении второго протона величина сдвига Стокса уменьшается до нуля. Это позволяет предположить, что молекула не испытывает существенных конформационных перестроек в возбужденном состоянии, в результате которых формируется конформер с повышенной вероятностью безызлучательной дезактивации (главным образом,  $k_{\text{ВК}}$ ). По-видимому, «нефлуоресцирующий» конформер образуется в основном электронном состоянии при стабилизации жесткой молекулярной конформации с сильным неплоским искажением макроцикла благодаря совместному влиянию N-алкилирования и протонирования.

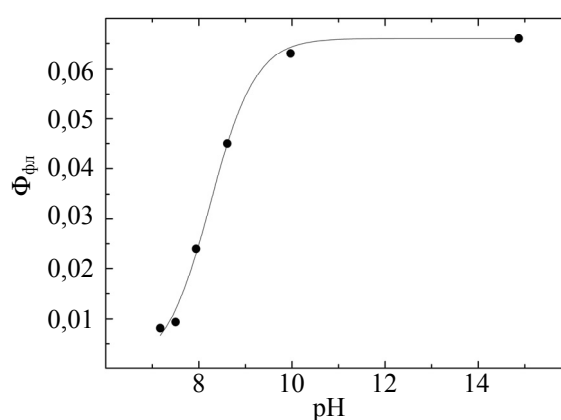


Рис. 5. Зависимость величины квантового выхода флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$  от рН раствора при переходе от свободного основания к монопротонированной форме  $\text{H}(\text{N}-\text{CH}_3)\text{ОЭП}$

**Заключение.** Изучены условия стабилизации моно- и дважды протонированных форм N- $\text{CH}_3$ -замещенного октаэтилпорфирина. Зарегистрированы и интерпретированы их электронные спектры поглощения. Установлено, что в отличие от незамещенных аналогов наблюдается сильное тушение флуоресценции протонированных форм N-метилзамещенных производных. Тушение вызвано резким ростом вероятности безызлучательной дезактивации флуоресцентного  $S_1$ -состояния. Проведен сравнительный анализ молекулярной структуры свободного основания, моно- и дважды протонированных форм на основании оптимизированных полуэмпирическим методом РМЗ молекулярных структур.

### Литература

1. Stone A., Fleischner E. B. The molecular and crystal structure of porphyrin diacids // Journal of American Chemical Society. 1968. Vol. 90, no. 11. P. 2735–2748.
2. Fleisher E. B., Webb L. E. The basicity in water of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -tetra-(4-pyridyl)-porphine // Journal of Physical Chemistry. 1963. Vol. 67, no. 5, P. 1131–1133.

3. Kruk M. M., Starukhin A. S., Maes W. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins // *Macroheterocycles*. 2011. Vol. 4, no. 2, P. 69–79.
4. Спектрально-люминесцентное исследование монокациона октаэтилпорфина / М. П. Цвирко [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1975. Т. 23, № 4. С. 643–647.
5. Broadhurst M. J., Grigg R., Shelton G. N-alkylation of porphins and related macrocycles // *Chemical Community*. 1970. No. 1. P. 231–233.
6. N-methylated tetraphenylporphins / M. G. Al-Hazimi Hassan [et al.] // *Journal Chemical Society. Perkin I*. 1977. No. 1. P. 98–103.
7. Lavallee D. K., Geballa A. E. Facile dissociation of a copper porphyrin. Chlorocopper (II) N-methyltetraphenylporphine // *Inorganic Chemistry*. 1974. Vol. 13, no. 8. P. 2004–2008.

#### References

1. Stone A., Fleischner E. B. The molecular and crystal structure of porphyrin diacids. *Journal of American Chemical Society*, 1968, vol. 90, no. 11, pp. 2735–2748.
2. Fleisher E. B., Webb L. E. The basicity in water of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -tetra-(4-pyridyl)-porphine. *Journal of Physical Chemistry*, 1963, vol. 67, no. 5, pp. 1131–1133.
3. Kruk M. M., Starukhin A. S., Maes W. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins. *Macroheterocycles*, 2011, vol. 4, no. 2, pp. 69–79.
4. Tsvirko M. P. Spectral-luminescence investigations monokationa octaethylporphina. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 1975, vol. 23, no. 4, pp. 643–647 (In Russian).
5. Broadhurst M. J., Grigg R., Shelton G. N-alkylation of porphins and related macrocycles. *Chemical Community*, 1970, no. 1, pp. 231–233.
6. Al-Hazimi Hassan M. G. N-methylated tetraphenylporphins. *Journal Chemical Society. Perkin I*, 1977, no. 1, pp. 98–103.
7. Lavallee D. K., Geballa A. E. Facile dissociation of a copper porphyrin. Chlorocopper (II) N-methyltetraphenylporphine. *Inorganic Chemistry*, 1974, vol. 13, no. 8, pp. 2004–2008.

#### Информация об авторах

**Клеицкий Дмитрий Викентьевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: klen@belstu.by

**Крылов Андрей Борисович** – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: krylovab@belstu.by

#### Information about the authors

**Klenitsky Dmitry Vikentievich** – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klen@belstu.by

**Krylov Andrey Borisovich** – Ph. D. (Biology), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krylovab@belstu.by

Поступила 12.03.2015