

УДК 535.37+541.65+543.4

Н. Н. Крук¹, И. В. Вершиловская¹, Т. Нго², И. Г. Щерблякин³, В. Дехаен⁴, В. Маес⁵¹Белорусский государственный технологический университет²Национальный институт материаловедения³Университет Лунда⁴Католический университет Лёвена⁵Хассельтский университет**ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ И ПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ СМЕШАННЫХ 5,10,15,20-АРИЛПОРФИРИНОВ**

Исследованы спектры флуоресценции свободных оснований, монопротонированных и дважды протонированных форм смешанных фенил-мезитил 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов с Мез₄, Мез₃Ф, Мез₂Ф₂-*транс*, Мез₂Ф₂-*цис*, МезФ₃ и Ф₄ архитектурой замещения (Мез – мезитил, Ф – фенил). Обнаружено, что для стабилизации монопротонированной формы достаточно замещения одной фенильной группы на стерически затрудненную мезитильную группу. Снижение числа мезитильных заместителей в макроцикле приводит к уменьшению квантового выхода флуоресценции для всех протонированных форм. При последовательном замещении мезитильных групп на фенильные наблюдается аддитивный характер спектральных изменений для свободных оснований, тогда как для протонированных форм обнаружено их скачкообразное изменение при переходе от *транс*- к *цис*-форме у дважды замещенных соединений на фоне постепенного аддитивного изменения до и после этого скачка. Такая особенность объясняется конформационным переходом протонированного тетрапиррольного макроцикла. Эти две молекулярные конформации характеризуются разным взаимодействием двух одноэлектронных (a_{1u}, e_g) и (a_{2u}, e_g) конфигураций, что приводит к изменению их вкладов в формирование электронных переходов.

Ключевые слова: порфирины, свободные основания, протонированные формы, молекулярная конформация, флуоресценция.

M. M. Kruk¹, I. V. Vershilovskaya¹, T. Ngo², I. G. Scheblykin³, W. Dehaen⁴, W. Maes⁵¹Belarusian State Technological University²National Institute for Materials Science³Lund University⁴Katholieke Universiteit Leuven⁵Hasselt University**FREE BASE AND PROTONATED FORM FLUORESCENCE OF THE MIXED 5,10,15,20-ARYLPORPHYRINS**

Fluorescence spectra for a series of mixed phenyl-mesityl 5,10,15,20-tetraarylporphyrins – with Mes₄, Mes₃Ph, Mes₂Ph₂-*транс*, Mes₂Ph₂-*цис*, MesPh₃ and Ph₄ type architecture (Mes – mesityl, Ph – phenyl) – in their free base, mono- and diprotonated form are reported. Substitution of a single *meso*-phenyl group with a sterically more demanding mesityl group is found to be sufficient to provide stabilization of the monoprotonated porphyrin species. A decrease in the number of mesityl substituents in the macrocycle leads to a decrease in the fluorescence quantum yield for protonated forms. The progressive replacement of ortho,ortho'-substituted mesityl groups with unhindered phenyls results in the additive pattern of spectral changes for the free base porphyrins, whereas for both protonated species a specific jump at the *транс* to *цис* transition is observed, along with a gradual additive pattern before and afterwards. This feature is interpreted as a signature of the transition between the hindered-like and unhindered-like conformations of the tetrapyrrolic macrocycles in the protonated forms. These two molecular conformations provide a different interaction of the two one-electron (a_{1u}, e_g) and (a_{2u}, e_g) configurations, which leads to changes of their contributions into electronic transitions.

Key words: porphyrins, free bases, protonated forms, molecular conformation, fluorescence.

Введение. Изменения спектральных, фотофизических и физико-химических свойств 5,10,15,20-арилпорфиринов, которые наблюдаются при замещении либо модификации арильных фрагментов, интерпретированы как адди-

тивные по отношению к количеству замещенных либо модифицированных арильных групп [1]. Следует отметить, что этот вывод относится к свободным основаниям порфиринов или металлокомплексам, для которых стерические

препятствия, вызываемые *орто*замещенными мезоарильными группами, минимальны. Известно, что формирование протонированных форм тетрапиррольных молекул сопряжено с существенным искажением планарности макроцикла и образованием неплоских конформеров седлообразного типа. Седлообразные искажения позволяют преодолеть стерические напряжения в ядре макроцикла, причем наиболее энергетически выгодная конформация достигается при копланарном расположении макроцикла и арильных групп. Чтобы компенсировать стерическое отталкивание внутренних протонов в ядре макроцикла дважды протонированной (ДП) формы, достаточно, чтобы угол поворота пиррольных колец ϕ (угол седлообразности) составил $10\text{--}15^\circ$. Синергизм наклона пиррольных колец и вращения арильных групп при образовании ДП форм мезотетраарилзамещенных порфиринов приводит к формированию конформеров с углом седлообразности ϕ , который варьируется от $\approx 20^\circ$ у 5,10,15,20-тетраметилпорфирина (Mez_4) до $28\text{--}33^\circ$ у 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (Φ_4) [2]. Изменение угла между средней плоскостью макроцикла и арильными заместителями (двугранный угол θ) модулирует электронное взаимодействие между их π -электронными системами. В случае мезитильных заместителей величина двугранного угла равна 90° вследствие стерических препятствий, вносимых двумя *орто*- CH_3 группами, а в случае фенильных заместителей $\theta \approx 60\text{--}70^\circ$, поскольку стерических препятствий для поворота фенильных групп нет [2]. Таким образом, Mez_4 и Φ_4 являются представителями двух предельных случаев стерически затрудненных и стерически свободных мезоарилзамещенных порфиринов. Будучи почти неразличимыми в форме свободного основания, эти соединения теряют свои сходства при протонировании. Для Mez_4 имеет место последовательное формирование моно- (МП) и дважды протонированной форм, в то время как образование ДП формы Φ_4 происходит в один этап при одновременном присоединении двух протонов. Поскольку архитектура периферического замещения имеет существенное значение для основности макроцикла и фотофизических свойств протонированных форм, в настоящей работе изучена роль вращательной степени свободы арильных заместителей в формировании спектрально-люминесцентных характеристик мезоарилзамещенных порфиринов. В качестве объекта исследований была выбрана серия смешанных фенил-мезитил 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов с Mez_4 , $\text{Mez}_3\Phi$, $\text{Mez}_2\Phi_2\text{-транс}$, $\text{Mez}_2\Phi_2\text{-цис}$, $\text{Mez}\Phi_3$ и Φ_4 архитектурой замещения (рис. 1).

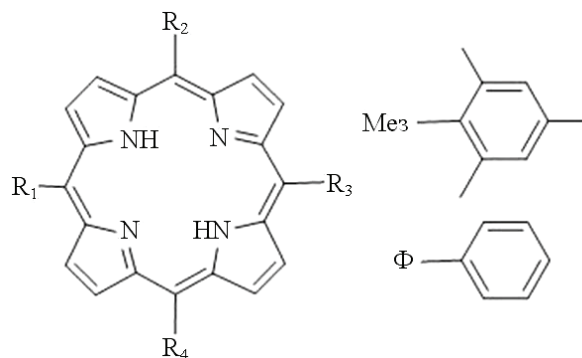


Рис. 1. Молекулярная структура исследованных соединений: $\text{Mez}_4 - R_{1,2,3,4} = \text{Mez}$; $\text{Mez}_3\Phi - R_{1,2,3} = \text{Mez}$, $R_4 = \Phi$; $\text{Mez}_2\Phi_2\text{-транс} - R_{1,3} = \text{Mez}$, $R_{2,4} = \Phi$; $\text{Mez}_2\Phi_2\text{-цис} - R_{1,4} = \Phi$, $R_{2,3} = \text{Mez}$; $\text{Mez}\Phi_3 - R_{1,2,3} = \Phi$, $R_4 = \text{Mez}$; $\Phi_4 - R_{1,2,3,4} = \Phi$

Основная часть. Анализ спектров флуоресценции всех исследованных мезотетраарилпорфиринов в ходе кислотно-основного титрования в растворе дихлорметана при комнатной температуре показал, что положение и форма спектров флуоресценции, величина квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ испытывают существенные изменения по сравнению с исходными величинами, измеренными нами для свободных оснований (рис. 2).

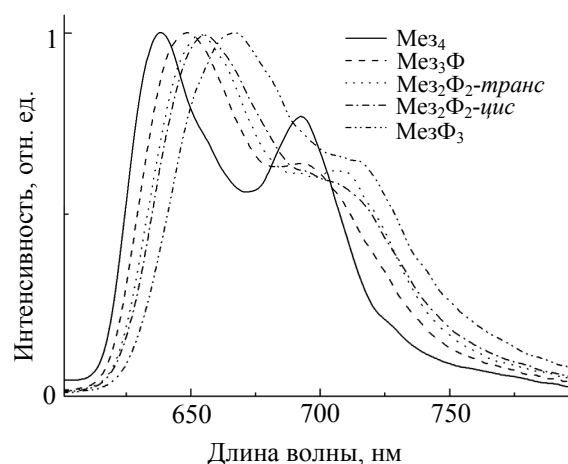


Рис. 2. Нормированные спектры флуоресценции МП формы исследованных соединений

Эволюция спектров флуоресценции для свободных оснований и ДП определена непосредственно в начале и в конце процесса титрования. Для МП формы спектры флуоресценции были рассчитаны с использованием разработанной нами методики (рис. 2). Обнаружено, что положение максимума $Q_x(0,0)$ полосы в спектрах флуоресценции практически не изменяется для всех изученных мезитилсодержащих производных ($\pm 0,5$ нм), однако для Φ_4 максимум $Q_x(0,0)$ полосы испытывает 2 нм bathochromic shift (таблица).

Спектрально-люминесцентные характеристики свободных оснований, МП и ДП форм смешанных фенил-мезитил 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов

Порфирин	Форма	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}, \text{нм}$		$\Phi_{\text{фл}} \cdot 10^2$
		$Q_x(0,0)$	$Q_x(1,0)$	
Мез ₄	H ₂ П	649,0	717,0	8,3
	H ₃ П ⁺	638,0	693,0	20,8
	H ₄ П ²⁺	649,0	705,0	30,0
Мез ₃ Ф	H ₂ П	649,0	717,0	7,1
	H ₃ П ⁺	647,0	694,0	13,0
	H ₄ П ²⁺	657,0	715,0	21,5
Мез ₂ Ф ₂ - <i>транс</i>	H ₂ П	649,0	717,0	6,6
	H ₃ П ⁺	653,0	≈710,0	13,5
	H ₄ П ²⁺	667,0	≈720,0	21,0
Мез ₂ Ф ₂ - <i>цис</i>	H ₂ П	649,0	717,0	6,6
	H ₃ П ⁺	656,0	≈710,0	10,0
	H ₄ П ²⁺	667,0	≈725,0	17,6
МезФ ₃	H ₂ П	649,0	717,0	7,0
	H ₃ П ⁺	666,0	≈715,0	6,0
	H ₄ П ²⁺	676,0	≈740,0	10,2
Ф ₄	H ₂ П	651,0	717,0	9,0
	H ₃ П ⁺	–	–	–
	H ₄ П ²⁺	687,0	≈750,0	10,5

Величина сдвига Стокса ($\Delta\lambda_{\text{Стокса}} = \lambda_{\text{полг}} - \lambda_{\text{фл}}$) для свободных оснований слабо зависит от замены мезитила на фенил (рис. 3). Спектры флуоресценции ДП форм претерпевают возрастающий батохромный сдвиг и проявляют снижение относительной интенсивности электронно-колебательной полосы $Q_x(0,1)$ по сравнению с электронной полосой $Q_x(0,0)$. Величина сдвига Стокса $\Delta\lambda_{\text{Стокса}}$ может быть рассмотрена как оценка для конформационной подвижности (степени свободы) тетрапиррольного макроцикла. Так, величина сдвига Стокса $\Delta\lambda_{\text{Стокса}}$ для ДП форм постепенно возрастает с увеличением числа стерически свободных заместителей приблизительно на 270 см^{-1} . Существенно большая величина $\Delta\lambda_{\text{Стокса}}$ для ДП форм по сравнению со свободными основаниями указывает на значительную величину структурных перестроек в возбужденном S_1 состоянии ДП формы вещества. При этом кривая зависимости величины $\Delta\lambda_{\text{Стокса}}$ от количества фенильных заместителей не носит простого аддитивного характера. Данные, представленные на рис. 3, свидетельствуют о скачкообразном изменении величины $\Delta\lambda_{\text{Стокса}}$ при переходе от *транс*- к *цис*-форме у дважды замещенных соединений.

Следовательно, можно заключить, что при переходе от Мез₄ к Ф₄ молекулярная конформация макроцикла ДП изменяется по следующей схеме: а) присоединение первой стерически незатрудненной фенильной группы и второй для *транс*-конформера приводит к повышению подвижности макроцикла, что способствует

некоторому увеличению угла седлообразности ϕ примыкающего пиррола и носит аддитивный характер; б) присоединение двух фенильных групп в соседних мезоположениях (*цис*-конформер) позволяет пиррольному кольцу, расположенному между ними, принимать максимальный угол седлообразности ϕ и увеличивает размер подвижной области макроцикла, т. е. имеет скачкообразный характер.

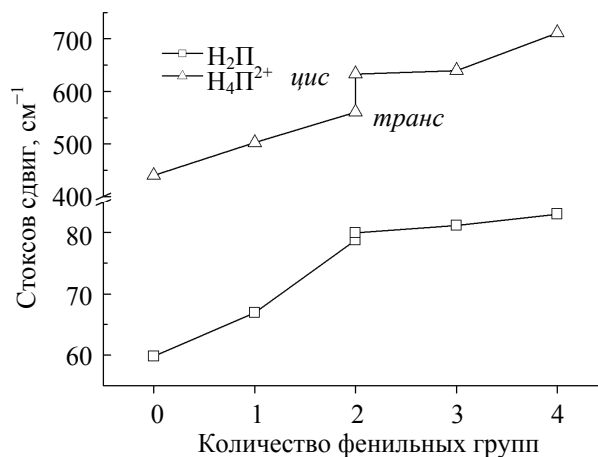


Рис. 3. Зависимость величины сдвига Стокса от количества фенильных групп для свободных оснований (H₂П) и ДП форм (H₄П²⁺) исследуемых соединений

Для свободных оснований и ДП форм величина квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ была измерена непосредственно по методу с образцом сравнения, тогда как для получения величины $\Phi_{\text{фл}}$ МП форм нами был использован непрямой способ, описанный ранее в [3]. Для всех соединений обнаружено возрастание величины $\Phi_{\text{фл}}$ при переходе от свободных оснований к протонированным формам, однако оно оказалось различным для всех исследованных производных (рис. 4). В случае Ф₄ порфирина, характер периферического замещения которого способствует стабилизации существенно искаженного конформера макроцикла, рост величины $\Phi_{\text{фл}}$ для ДП формы по сравнению со свободным основанием едва выходит за пределы точности измерения (0,105 против 0,09, таблица).

Величина $\Phi_{\text{фл}}$ для Мез₄ порфирина увеличивается более чем в 3 раза и составляет 0,30 для ДП формы. Различия в величинах $\Phi_{\text{фл}}$ для МП и ДП форм исследуемых соединений, по-видимому, связаны с изменениями молекулярной подвижности макроцикла и стабилизацией конформеров с различной степенью непланарности.

В рамках четырехорбитальной модели Гутермана нами определены вклады одноэлектронных (a_{2u}, e_g) и (a_{1u}, e_g) конфигураций по методике, описанной ранее в [4]. Квадрат веса A^2

одноэлектронной (a_{2u}, e_g) конфигурации для свободных оснований Mez_4 и Φ_4 порфиринов составил 0,57, а для всех ассиметричных производных – 0,55. Для ДП форм порфиринов величина A^2 варьировалась от 0,645 до 0,680. Рост величины A^2 при образовании ДП формы указывает на увеличение энергетического зазора между нижними вакантными a_{2u} и a_{1u} орбиталями. Представляло интерес рассмотреть, как будет зависеть величина A^2 одноэлектронной (a_{2u}, e_g) конфигурации от количества присоединенных фенильных групп. Полученная зависимость (рис. 5) отчетливо демонстрирует, что конфигурационное взаимодействие изменится скачкообразно при переходе от $Mez_2\Phi_2$ -*транс* к $Mez_2\Phi_2$ -*цис* производному, наряду со слабыми аддитивными изменениями до и после этого перехода.

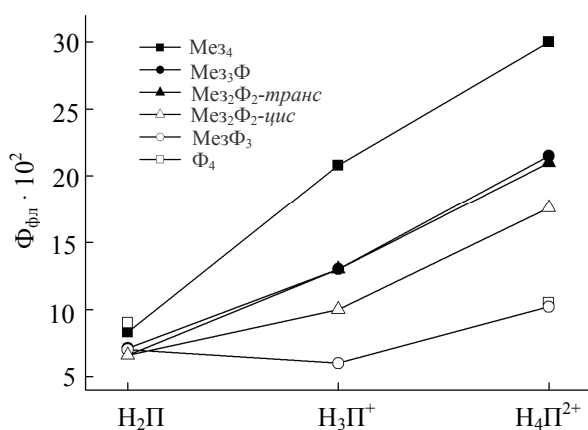


Рис. 4. Изменение квантового выхода флуоресценции при переходе от свободного основания (H_2P) к МП (H_3P^+) и ДП (H_4P^{2+}) формам

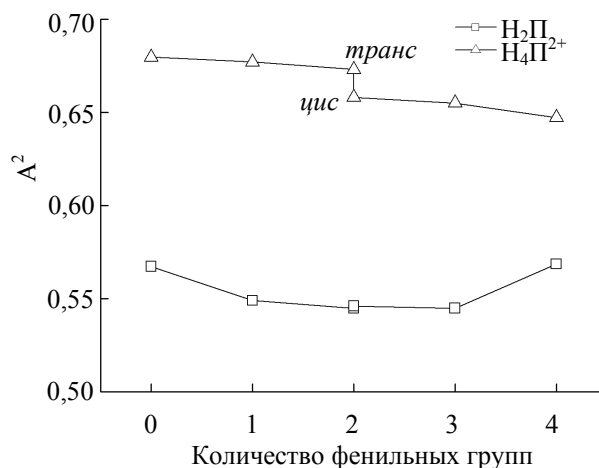


Рис. 5. Зависимость квадрата веса A^2 одноэлектронной (a_{2u}, e_g) конфигурации от количества присоединенных фенильных групп для свободных оснований (H_2P) и ДП форм (H_4P^{2+})

Таким образом, положение молекулярных орбиталей тетрапиррольного макроцикла также отражает конформационный переход, наблюдающийся при изменении архитектуры периферического замещения от $Mez_2\Phi_2$ -*транс* к $Mez_2\Phi_2$ -*цис*.

Заключение. Таким образом, совокупность полученных спектрально-люминесцентных характеристик мезотетраарилзамещенных порфиринов показывает, что они существенно зависят от различий во вращательной степени свободы мезоарильных групп и архитектуры замещения, причем для свободных оснований влияние заместителей аддитивно, а для протонированных форм наблюдается скачкообразное изменение молекулярной конформации при переходе от *транс*- к *цис*-форме.

Литература

1. Meso-indolo[3,2-b]carbazolyl-substituted porphyrinoids: synthesis, characterization and effect of the number of indolocarbazole moieties on the photophysical properties / W. Maes [et al.] // Eur. Journal of Organic Chemistry. 2010. No. 13. P. 2576–2586.
2. 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. Vol. 17, No. 21. P. 14096–14106.
3. Unraveling the fluorescence features of individual corrole NH tautomers / M. M. Kruk [et al.] // Journal of Physical Chemistry, A. 2012. Vol. 116, No. 44. P. 10695–10703.
4. Люлькович Е. С., Крук Н. Н. Конфигурационное взаимодействие при неплоскостных искажениях тетрапиррольного макроцикла // Труды БГТУ. 2015. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 63–67.

References

1. Maes W., Ngo T. H., Rong G., Starukhin A. S., Kruk M. M., Dehaen W. Meso-indolo[3,2-b]carbazolyl-substituted porphyrinoids: synthesis, characterization and effect of the number of indolocarbazole moieties on the photophysical properties. *Eur. Journal of Organic Chemistry*, 2010, no. 13, pp. 2576–2586.
2. Presselt M., Dehaen W., Maes W., Klamt A., Martinez T. J., Beenken W. J. D., Kruk M. M. Quantum chemical insights into the dependence of porphyrin basicity on the *meso*-aryl substituents: thermodynamics, buckling, reaction sites and molecular flexibility. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, no. 21, pp. 14096–14106.

3. Kruk M. M., Ngo T. H., Verstappen P., Starukhin A. S., Hofkens J., Dehaen W., Maes W. Unraveling the fluorescence features of individual corrole NH tautomers. *Journal of Physical Chemistry, A.*, 2012, vol. 116, no. 44, pp. 10695–10703.

4. Liulkovich L. S., Kruk M. M. Configuration interaction upon nonplanar distortion of tetrapyrrolic macrocycle. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 6: Physical-Mathematical Sciences and Informatics, pp. 63–67 (In Russian).

Информация об авторах

Крук Николай Николаевич – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m.kruk@belstu.by

Вершиловская Ирина Вацлавовна – кандидат биологических наук, ассистент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: verшилovskaya@belstu.by

Нго Тьен – кандидат химических наук, исследователь. Национальный институт материаловедения (г. Цукуба, Ибарак, 305-0044, Япония). E-mail: NGO.Huynhthien@nims.go.jp

Щеблыкин Иван Геннадьевич – кандидат физико-математических наук, профессор. Университет Лунда (г. Лунд, ул. Гетингеваген, 60, Швеция). E-mail: ivan.scheblykin@chemphys.lu.se

Дехаен Вим – кандидат химических наук, заведующий кафедрой. Католический университет Лёвена (г. Лёвен, Селестийненлаан, 200Ф, Бельгия). E-mail: wim.dehaen@chem.kuleuven.be

Маес Вouters – кандидат химических наук, профессор. Хассельтский университет (г. Хассельт, B-3590, Бельгия). E-mail: wouter.maes@uhasselt.be

Information about the authors

Kruk Mikalai Mikalaevich – DSc (Physics and Mathematics), Head of the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.kruk@belstu.by

Vershilovskaya Irina Vatslavovna – PhD (Biology), assistant lecturer, Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: verшилovskaya@belstu.by

Ngo Thien Huynh – PhD (Chemistry), researcher. National Institute for Materials Science (305-0044, Ibaraki, Japan). E-mail: NGO.Huynhthien@nims.go.jp

Scheblykin Ivan Gennadyevich – PhD (Physics and Mathematics), Professor. Lund University (60, Getingevagen, Lund, Sweden). E-mail: ivan.scheblykin@chemphys.lu.se

Dehaen Wim – PhD (Chemistry), Professor. Katholieke Universiteit Leuven (200F, Celestijnenlaan, Leuven, Belgium). E-mail: wim.dehaen@chem.kuleuven.be

Maes Wouter – PhD (Chemistry), Professor. Hasselt University (B-3590, Hasselt, Belgium). E-mail: wouter.maes@uhasselt.be

Поступила 19.02.2016