

УДК 535.37+541.65+543.4

Студ. Е.С. Люлькович

Науч. рук. зав. кафедрой физики, д-р физ.-мат. наук Н.Н. Крук
(кафедра физики, БГТУ)

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ 5,10,15,20-ТЕТРАМЕТИЛПИРИДИЛПОРФИРИНОВ В РАСТВОРАХ

Пиридильные заместители могут располагаться по отношению к атому $C_{\text{мезо}}$ тетрапиррольного макроцикла таким образом, что атом азота находится в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях. Среди этих производных наиболее изучены *пара*-замещенные соединения, а физико-химические свойства и спектрально-люминесцентные характеристики *орто*- и *мета*-замещенных порфиринов к настоящему времени изучены фрагментарно [1-3]. Вызывает значительный интерес детальное рассмотрение электронной структуры и фотофизических характеристик *мета*-замещенного производного - 5,10,15,20-тетра-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина. С точки зрения электронной коммуникации между π -электронными системами тетрапиррольного макроцикла и арильных фрагментов (т.е. резонансного взаимодействия) *мета*-положение считается неактивным, поэтому спектрально-люминесцентные характеристики этого производного должны отличаться от таковых для *орто*- и *пара*-производных, для которых наблюдается существенный резонансный эффект [4].

Представленная на рисунке 1,а молекулярная структура исследованного соединения показывает, что атом азота с присоединенной к нему метильной группой может располагаться либо с одной, либо с другой стороны тетрапиррольного макроцикла, т.к. возможно вращение пиридильных заместителей вокруг связи $C_{\text{мезо}}-C_1$.

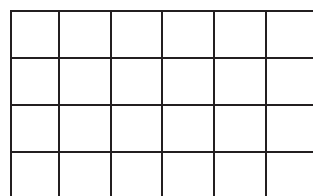
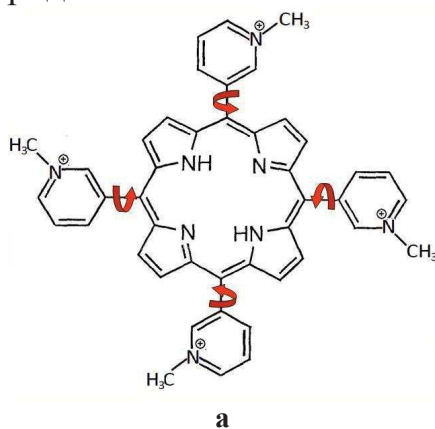


Рисунок 1 – а) Молекулярная структура 5,10,15,20-тетра-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина; б) схема строения и статистические веса атропоизо-

меров: стрелки показывают расположение CH_3 группы вверх (\Uparrow) и вниз (\Downarrow) относительно плоскости тетрапиррольного макроцикла.

Это приводит к одновременному формированию в растворе нескольких атропоизомеров. Комбинаторный анализ показывает, что могут формироваться четыре различных атропоизомера А-Г, статистические веса которых относятся как 1:4:4:2 (рисунок 1,б).

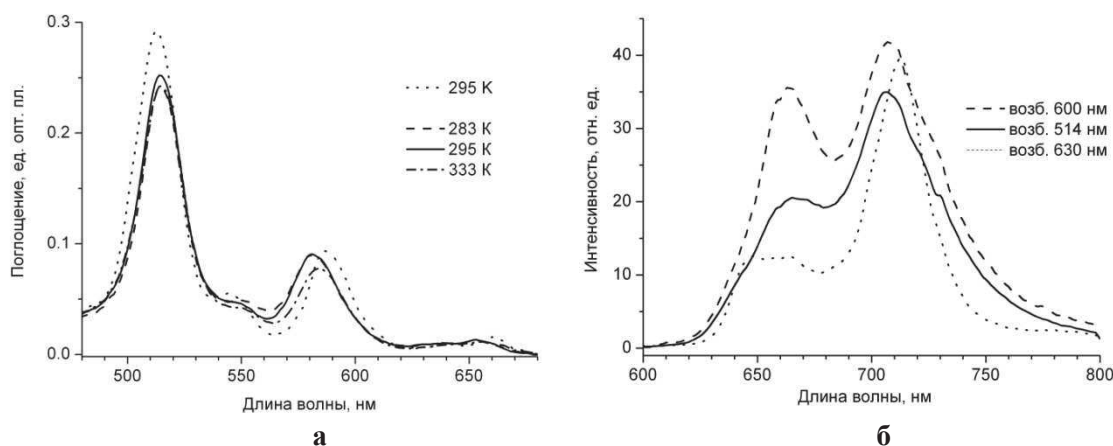


Рисунок 2– а) Спектры поглощения 5,10,15,20-тетра-(3-*N*-метил-пиридил)-порфирина в зависимости от времени хранения раствора и его температуры; б) спектры флуоресценции в зависимости от длины волны возбуждения и температуры

На рисунке 2,а показано, что электронные спектры поглощения изменяются в зависимости температуры раствора. С ростом температуры формируется спектр, в котором вибронная полоса с максимумом 581 нм при 283 К сдвигается в длинноволновую сторону спектра к 584 нм при 333 К. Следует отметить, что наблюдаемые спектральные изменения являются обратимыми. На вид спектра поглощения также влияет время хранения маточного концентрированного раствора: в спектре поглощения образца из свежеприготовленного маточного раствора эта полоса находится при 587 нм (рисунок 2,а). Совокупность вышеперечисленных фактов указывает на то, что в растворе происходит перераспределение компонентов. Температурные эффекты, обусловленные процессами агрегации, исключены, поскольку концентрации рабочих растворов ниже тех концентраций, при которых наблюдается агрегация [1-3].

Гетерогенность растворов подтверждается также зависимостью спектра флуоресценции от длины волны возбуждения (рисунок 2,б) и температуры. Ранее зависимость формы спектров флуоресценции от температуры наблюдалась [1,3], и была объяснена возможностью изменения характера внутримолекулярных взаимодействий с переносом

заряда в возбужденном состоянии. Однако зависимость от длины волны возбуждения не может быть объяснена таким механизмом.

Таблица 1 - Отнесение полос в спектрах поглощения и флуоресценции к определенным атропоизомерам

Конформер	Поглощение		Флуоресценция		$\Delta\lambda$ Стокса, нм
	$Q_x(0,0)$, нм	$Q_x(0,1)$, нм	$Q_x(0,0)$, нм	$Q_x(1,0)$, нм	
А	660	605	667	726	180
Б	652	599	664	732	280
В	640	587	646	712	150
Г	630	579	643	707	360

Таким образом, в результате одновременного наличия в растворе нескольких атропоизомеров *мета*-замещенного производного - 5,10,15,20-тетра-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина спектры флуоресценции обнаруживают зависимость от температуры и длины волны возбуждения. Преимущественная сольватация одних либо других атропоизомеров может быть использована для исследования свойств растворов и дифференциации оптического аналитического сигнала при использовании изучаемых соединений в качестве люминесцентных сенсоров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vergeldt, F.J., Koehorst, R.B.M., van Hoek, A., Schaafsma, T.J., Intramolecular interactions in the ground and electronic state of tetrakis(*N*-methylpyridyl)porphyrins // J. of Physical Chemistry - 1995. - V. 99, № 13. - С.4397 - 4405.
2. Крук, Н.Н., Спектральные проявления анион-катионных взаимодействий водорастворимых порфиринов / Н.Н. Крук, О.П. Пархоц, Н.В. Ивашин // Журн. прикл. спектр. - 2001. - Т. 68, № 6. - С.709 - 713.
3. Крук, Н.Н. Флуоресцентные свойства и симметрия монодепротонированной формы 5,10,15,20-тетраakis-(4-*N*-метилпиридил)-порфирина // Журнал прикладной спектроскопии, 2006, том 73, №5, с.613-619.
4. Meot-Ner, M., Adler, A. D. Substituent Effects in Noncoplanar π Systems. *ms*-Porphins // Journal of the American Chemical Society, 1975, vol. 97, no 18, pp. 5107-5111.