

УДК 535.37+541.65+543.4

Студ. Е.С. Люлькович

Науч. рук. зав. кафедрой В.Н. Леонтьев

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ),

зав. кафедрой Н.Н. Крук (кафедра физики, БГТУ)

АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНОЙ КОНФОРМАЦИИ 5,10,15,20-ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ В РАСТВОРАХ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В работе рассмотрена молекулярная конформация тетраарилпорфиринов в растворах на примере водорастворимого 5,10,15,20-тетра-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина (далее обозначается как $H_2T(3-N-MПир)П$). Молекула $H_2T(3-N-MПир)П$ характеризуется отсутствием стерических взаимодействий между тетрапиррольным макроциклом и периферическим заместителями и обладает возможностью вращения пиридильных заместителей вокруг связи C_m-C_1 , что позволяет метилированному атому азота пиридила располагаться либо с одной, либо с другой стороны плоскости тетрапиррольного макроцикла. Различное взаимное расположение четырех периферических заместителей относительно плоскости тетрапиррольного макроцикла обуславливает возможность формирования четырех атропоизомеров. Если обозначить заместитель с атомом азота «над плоскостью» макроцикла как А, а заместитель с атомом азота «под плоскостью» макроцикла как В, то формируются атропоизомеры АААА, АААВ, ААВВ и АВАВ типов, показанные на рисунке 1, статистические веса которых будут относиться как 1:4:2:1 [1].

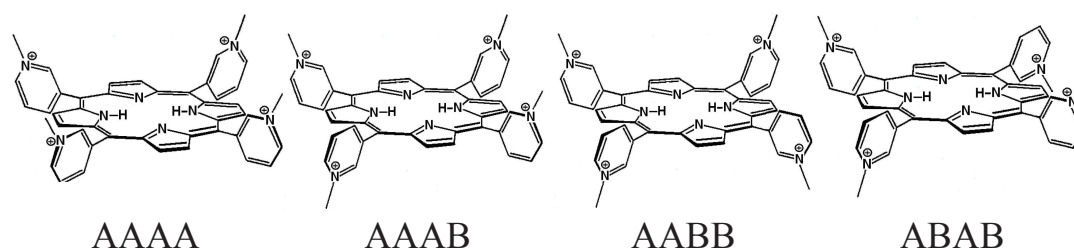


Рисунок 1 – Структура атропоизомеров $H_2T(3-N-MПир)П$

Электронные спектры поглощения (ЭСП) $H_2T(3-N-MПир)П$ в водном растворе, измеренные через определенные промежутки времени в течение нескольких часов после его приготовления, обнаруживают временную эволюцию. Наблюдаемые спектральные изменения, как было показано нами ранее [2-4], не связаны с

химическим превращением исследуемых молекул и носят обратимый характер. Изменения ЭСП отражают процесс установления равновесия между атропоизомерами в растворе. Исходный спектр поглощения, измеренный сразу после приготовления раствора, обусловлен (главным образом) поглощением одного атропоизомера. На это указывает отсутствие зависимости спектра флуоресценции раствора от длины волны возбуждения. Однако, уже через 1 час после приготовления такая зависимость обнаруживается, что свидетельствует о формировании в наблюдаемом количестве другого(их) атропоизомера(ов). Нами исследована кинетика спектральных изменений во временном диапазоне до 1600 часов после приготовления раствора при температуре 290 ± 2 К. Измеренные кинетики спектральных превращений на различных длинах волн (514 и 556 нм) хорошо аппроксимируются двухэкспоненциальной функцией (коэффициент парной корреляции $R^2 = 0.998$) с одинаковыми в пределах погрешности характеристическими временами 0,7 и 72 часа. В то же время веса данных компонентов для двух кинетик отличаются, что отражает различное поглощение смеси атропоизомеров при 514 и 556 нм.

С учетом того, что формирование атропоизомеров происходит с различными характеристическими временами, путем спектрального вычитания получены индивидуальные спектры конформеров (рисунок 2). Формирование атропоизомера типа ААВВ происходит на быстрой стадии установления равновесия в растворе, формирование атропоизомеров типа АААА и АВ АВ – на медленной [4].

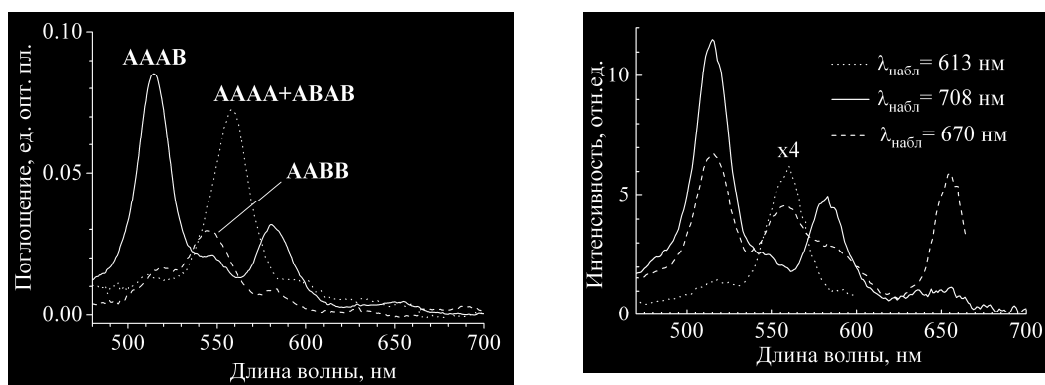


Рисунок 2 – Индивидуальные спектры поглощения атропоизомеров $H_2T(3-N-M\text{Пир})\Pi$ в равновесном растворе (слева); спектры возбуждения флуоресценции $H_2T(3-N-M\text{Пир})\Pi$ в равновесном растворе (справа)

Анализ спектров флуоресценции позволил нам сделать вывод, что спектры флуоресценции формируются в результате одновременного испускания света тремя различными атропоизомерами (ААВВ, АААА и

АВАВ). Причем в зависимости от выбора длины волны возбуждения можно с большей или меньшей степенью селективности производить фотовозбуждение того или другого атропоизомера, в результате суммарная форма контура флуоресценции будет изменяться [4]. Из рисунка 2 видно, если регистрировать интенсивность флуоресценции в максимумах характерных полос для различных атропоизомеров как функцию длины волны возбуждения, то полученные таким образом спектры возбуждения флуоресценции практически совпадают с рассчитанными индивидуальными спектрами поглощения отдельных атропоизомеров в растворе.

Таким образом, временная эволюция ЭСП $H_2T(3-N-MПир)P$ отражает процесс установления равновесного распределения между атропоизомерами, которые являются нестационарными, поскольку отсутствуют стерические препятствия для вращения относительно оси, проходящей через связь C_m-C_1 . Обнаруженная взаимосвязь молекулярной структуры 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов и их спектрально-люминесцентных характеристик представляет значительный интерес при создании супрамолекулярных систем с заданными спектрально-люминесцентными свойствами на базе порфиринов с использованием арильных спейсеров, и разработке способов управления оптическими характеристиками таких систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Atropisomers of zinc tetrakis(o-cyanophenyl)porphyrins. The crystal structure of the $\alpha\beta\beta$ -isomer and the atropisomerization rates / K. Hatano [et al.] // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1987. – Vol. 60, №6. – P. 1985–1992.
2. Крук, Н.Н. Спектральные свойства конформеров тетра-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина в растворах / Н.Н. Крук, Е.С. Люлькович // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем: Междунар. науч. конф., Двенадцатый съезд Белорус. обществ. объединения фотобиологов и биофизиков, Минск, 28-30 июня 2016 г.: сб. ст.: в 2 ч. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: И.Д. Волотовский [и др.]. – Минск, 2016. – Ч. 2. – С. 54–57.
3. Люлькович, Е.С. Атропоизомерия 5,10,15,20-тетраакис-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина / Е.С. Люлькович [и др.] // VI Конгресс физиков Беларуси, Минск, 20 – 23 ноября 2017: сб. научн. трудов. / Институт физики НАН Беларуси; редкол.: С.Я. Килин [и др.]. – Минск, 2017. – С. 315–316.
4. Люлькович, Е.С. Атропоизомерия 5,10,15,20-тетраакис-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина / Е. С. Люлькович [и др.] // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 5. – С. 56–65.