

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АТРОПИЗОМЕРОВ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС-(3-N-МЕТИЛПИРИДИЛ)-ПОРФИРИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е. С. Люлькович^{1,2}, С. Г. Пуховская³, Ю. Б. Иванова⁴,
Л. Л. Гладков^{5*}, Н. Н. Крук^{1*}

УДК 535.37+539.19

¹ Белорусский государственный технологический университет,
220006, Минск, ул. Свердлова, 13а, Беларусь; e-mail: krukmiikalai@yahoo.com

² РУП “Белмедпрепараты”, Минск, 220007, Беларусь; e-mail: lisa.lulkovich@gmail.com

³ Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, 153000, Россия; e-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru

⁴ Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской АН,
Иваново, 153045, Россия; e-mail: jjiv@yandex.ru

⁵ Белорусская государственная академия связи,
220114, Минск, ул. Ф. Скорины, 8/2, Беларусь; e-mail: llglad@tut.by

(Поступила 30 августа 2019)

Исследованы спектрально-люминесцентные, характеристики водных растворов 5,10,15,20-тетра-(3-N-метилпиридил)-порфирина при температуре 290 ± 2 К и идентифицированы индивидуальные спектры поглощения и флуоресценции атропизомеров, формирующихся в результате различной ориентации метилированного атома азота пиридильных заместителей относительно средней плоскости тетрапиррольного макроцикла.

Ключевые слова: порфирины, атропизомер, спектр поглощения, спектр флуоресценции, молекулярная структура.

The spectral-luminescent properties of water solutions of the 5,10,15,20-tetrakis-(3-N-methylpyridyl)-porphyrin at a temperature of 290 ± 2 K are studied. The individual absorption and fluorescence spectra of atropisomers forming as a result of different orientations of the methylated nitrogen of pyridyl substituents relative to the mean plane of the tetrapyrrolic macrocycle are identified.

Keywords: porphyrins, atropisomer, absorption spectra, fluorescence spectra, molecular structure.

Введение. Ароматический тетрапиррольный макроцикл порфиринов и родственных им соединений является гидрофобным, большая часть синтетических порфиринов обладает весьма низкой растворимостью в средах с высокой полярностью. Вместе с тем растущий интерес к этим соединениям, обусловленный перспективами их использования в биологии и медицине (фотодинамическая терапия, флуоресцентная визуализация, флуоресцентные зонды, фотоакустическая интроскопия) и технике (химические сенсоры, катализ, искусственные светособирающие антенны), связан с необходимостью синтеза новых производных, способных растворяться в водных средах. Отмечается устойчивый рост числа публикаций по синтезу новых гидрофильных производных, различающихся типом солю-

SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF ATROPISOMERS OF 5,10,15,20-TETRAKIS-(3-N-METHYLPYRIDYL)-PORPHYRIN IN WATER SOLUTIONS

L. S. Liulkovich^{1,2}, S. G. Pukhovskaya³, Yu. B. Ivanova⁴, L. L. Gladkov^{5*}, M. M. Kruk^{1*} (¹ Belarusian State Technological University, 13a Sverdlov Str., Minsk, 220006, Belarus; e-mail: krukmiikalai@yahoo.com;

² RUE “Belmedpreparaty”, Minsk, 220007, Belarus; e-mail: lisa.lulkovich@gmail.com; ³ Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000, Russia; e-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru;

⁴ G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045, Russia; e-mail: jjiv@yandex.ru; ⁵ Belarusian State Academy of Communications, 8/2 F. Skorina Str., Minsk, 220114, Belarus; e-mail: llglad@tut.by)

билизирующих заместителей и архитектурой их размещения [1, 2]. Для одних применений водорастворимых порфиринов, например, в фотодинамической терапии наиболее перспективной считается асимметричная архитектура введения гидрофильных заместителей, в результате чего формируется так называемая амфифильная молекула, а для других с помощью разветвляющихся периферических заместителей формируют диско- либо шароподобные дендримеры с порфириновым ядром. В то же время изучаются и “классические” водорастворимые порфирины, в которых тетрапиррольный макроцикл замещается по метиновым мостикам арильными фрагментами, которые функционализованы ионизирующимися группами в *para*-, *meta*- либо *ortho*-положениях арильных фрагментов.

Орто-, *мета*- и *пара*-изомеры катионного 5,10,15,20-тетраметилпиридилпорфирина ($H_2T(x-N-M\text{Пир})P$) и его металлокомплексы интенсивно изучаются в последние три десятилетия. В значительной степени интерес к этим соединениям вызван их высокой фотодинамической активностью в отношении бактерий и вирусов и способностью к комплексообразованию с белками и нуклеиновыми кислотами [3, 4]. Известно, что фотоцитотоксичность этой группы порфиринов существенно выше, чем для анионных и нейтральных соединений, например, $H_2T(4-N-M\text{Пир})P$ обнаруживает значительно большую эффективность в формировании одно- и двухцепочечных дефектов в плазидах *ColE1*, чем анионные соединения [5]. Катионные порфирины этого семейства при фотовозбуждении способны к непосредственной инактивации как грам-положительных (G^+), так и грам-отрицательных (G^-) бактерий в отличие от нейтральных и анионных порфиринов, для которых фотодинамический эффект отмечен только после их проникновения в мембрану G^- бактерий [6]. Несмотря на значительное число прикладных работ, количество исследований спектрально-люминесцентных характеристик, межмолекулярных взаимодействий и механизмов дезактивации энергии электронного возбуждения *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров 5,10,15,20-тетраметилпиридилпорфирина относительно невелико [7—11].

Анализ литературных данных по спектрально-люминесцентным характеристикам свободного основания *мета*-изомера $H_2T(3-N-M\text{Пир})P$ показывает, что для него характерен большой разброс положений максимумов полос поглощения и люминесценции и их относительных коэффициентов экстинкции (интенсивностей) в отличие от *орто*- и *пара*-изомеров [7—9]. Недавно было показано, что причина заключается в молекулярной подвижности *мета*-замещенных арильных фрагментов, которые могут вращаться вокруг одиночной связи C_m-C_1 [12]. В результате раствор оказывается гетерогенным, в нем одновременно существуют четыре нестационарных атропизомера, различающихся положением метильной группы относительно средней плоскости макроцикла порфирина (рис. 1) и, как следствие, спектрально-люминесцентными свойствами.

В случае *пара*-изомера $H_2T(4-N-M\text{Пир})P$ вращение не будет оказывать влияния на спектрально-люминесцентные характеристики молекулы, так как, согласно данным 1H ЯМР, арильные группы вращаются быстро [13] и спектры поглощения (люминесценции) отражают близкое к ортогональному усредненное значение двугранного угла между плоскостями макроцикла и арильных фрагментов. Электроноакцепторные фрагменты при этом остаются неподвижными относительно оси вращения C_m-C_1 (по этой причине спектры поглощения растворов свободных оснований конформационно лабильного тетрафенилпорфирина и конформационно стабильного тетраметилпорфирина практически неразличимы [14]). *Орто*-изомеры $H_2T(2-N-M\text{Пир})P$ конформационно стабильны, так как барьер для вращения арильных фрагментов из-за наличия гидратированной метильной группы существенно увеличивается [15].

В [12] нами показано, что после приготовления водного раствора $H_2T(3-N-M\text{Пир})P$ наблюдается спектральная эволюция, которая отражает перераспределение концентраций атропизомеров в ходе установления равновесного распределения. При температуре 290 ± 2 К равновесное распределение атропизомеров завершается через ~ 300 ч после приготовления раствора. Предложено считать явление атропизомерии присущим всем 5,10,15,20-тетраарилпорфиринам с асимметричным замещением арильных групп относительно оси, проходящей через связь C_m-C_1 , независимо от наличия стерических взаимодействий с тетрапиррольным макроциклом. В настоящей работе детально изучены спектрально-люминесцентные характеристики индивидуальных атропизомеров молекулы $H_2T(3-N-M\text{Пир})P$ в водном растворе с использованием методов абсорбционной и люминесцентной спектроскопии.

Материалы и методы исследования. В качестве объекта исследования выбран тетраиодид свободного основания 5,10,15,20-тетра-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина, синтезированный по предложенной ранее методике [16]. Порфирин растворяли в дважды дистиллированной воде. Электронные спектры поглощения, спектры флуоресценции и спектры возбуждения флуоресценции зарегистрированы на спектрофлуорометре SM2203 (“Солар”, Беларусь). Все эксперименты выполнены в стан-

дартных кварцевых кюветках 1×1 см с тефлоновой пробкой. Образец поддерживался при заданной температуре в термостатируемом кюветном отделении спектрофлуорометра.

Результаты и их обсуждение. Как показано ранее [12], электронные спектры поглощения $H_2T(3-N\text{-МПир})П$ в водном растворе, измеренные через различные промежутки времени после его приготовления, обнаруживают временную эволюцию (рис. 2, а). Исходный спектр поглощения, измеренный сразу после приготовления раствора, обусловлен (главным образом) поглощением одного атропизомера. Данное заключение сделано на основании отсутствия зависимости спектра флуоресценции раствора от длины волны фотовозбуждения. Однако уже через 1 ч после приготовления такая зависимость обнаруживается, что указывает на формирование в наблюдаемом количестве друго(их) атропизомера(ов).

Различное взаимное расположение четырех периферических заместителей относительно плоскости тетрапиррольного макроцикла приводит к формированию четырех атропизомеров. Если обозначить арильные фрагменты с заместителями, расположенными “над плоскостью макроцикла” и “под плоскостью макроцикла”, как А и В, то формирующиеся атропизомеры будут иметь структуру АААА, АААВ, ААВВ и АВАВ типов (см. рис. 1), равновесные статистические веса которых соотносятся как 1:4:2:1. Атропизомер типа АААВ имеет наибольший статистический вес, поскольку для его формирования из любого другого (из трех оставшихся) атропизомера должен “перевернуться” единственный арильный фрагмент. С точки зрения термодинамики система стремится к равновесному состоянию, которое характеризуется максимальной энтропией и, соответственно, наименьшей симметрией, и распределение статистических весов атропизомеров может быть истолковано на основании анализа их молекулярной симметрии с учетом геометрии арильных фрагментов. Так, наименее симметричным является атропизомер АААВ, относящийся к точечной группе симметрии C_s . Атропизомер ААВВ имеет более высокую симметрию C_{2h} . Еще более высокую симметрию C_{4v} имеет атропизомер АААА, а наиболее симметричным конформером с симметрией D_{2d} является атропизомер АВАВ. Необходимо отметить, что для молекул свободных оснований порфиринов такое рассмотрение верно при комнатной температуре, когда скорость NH-таутомеризации в ядре тетрапиррольного макроцикла намного больше скорости вращения арильных фрагментов [13].

Экспериментально определенное соотношение весов для *орто*-замещенных производных 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов в растворе близко к статистическому равновесному распределению [17, 18]. Небольшие отличия в распределении вызваны, по-видимому, различием в энергии сольватации атропизомеров, так как сольватация определенно является фактором стабилизации той или

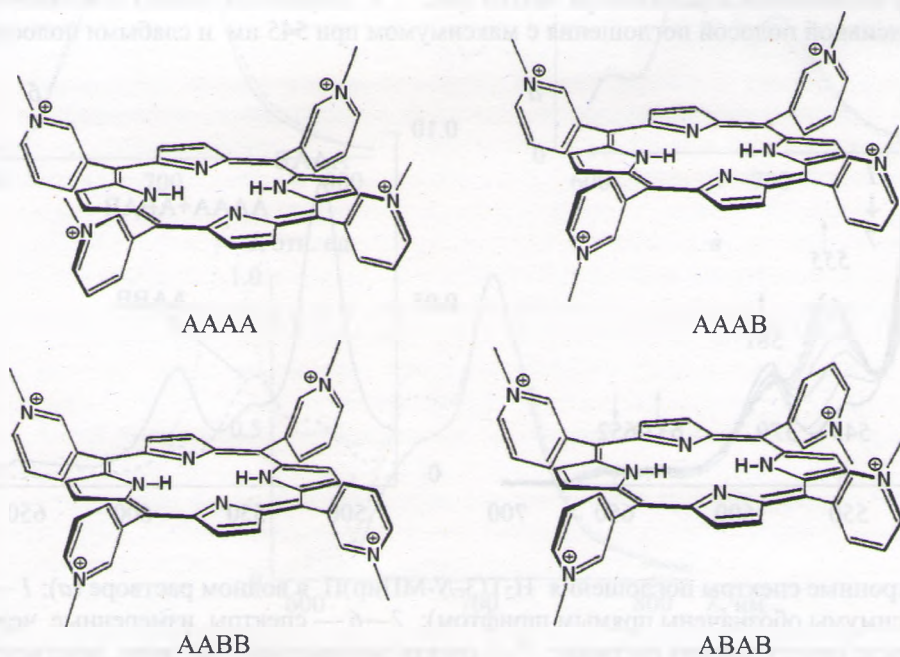


Рис. 1. Структура атропизомеров $H_2T(3-N\text{-МПир})П$

иной структуры атропизомера. Очевидно, структура и объем сольватной оболочки пиридинных заместителей способны существенно изменить скорости их вращения. Поэтому в приведенном ниже анализе спектральных характеристик отдельных атропизомеров исходим из предположения, что в равновесном растворе реализуется близкое к статистическому распределение атропизомеров.

Переходя к идентификации индивидуальных спектров поглощения атропизомеров, напомним, что спектр поглощения свежеприготовленного раствора определяется одним статистически наиболее вероятным (наименее симметричным) атропизомером АААВ [12]. Естественно предположить, что конформером, который формируется с характеристическим временем 0.7 ч, будет атропизомер ААВВ. Формирование атропизомера ААВВ сопряжено с “переворотом” одного пиридинного заместителя, как и у атропизомеров АААА и АВАВ, однако имеются возможности для его формирования: “перевернуться” из А в В может любой из двух соседних с В пиридинных фрагментов. В то же время как при переходе АААВ→АВАВ, так и при переходе АААВ→АААА существует единственная возможность “переворота” пиридинного заместителя. Очевидно, что в этих случаях скорости атропизомеризации должны быть меньше и одинаковыми из статистических соображений. Влияние эффектов сольватации может дифференцировать скорости атропизомеризации АААВ→АВАВ и АААВ→АААА, однако, по-видимому, различия не должны быть очень велики. Поэтому при анализе предположено, что вторая компонента в кинетике изменения поглощения с характеристическим временем 72 ч обусловлена формированием атропизомеров АААА и АВАВ. Таким образом, при установлении равновесного распределения в растворе вначале формируются атропизомеры ААВВ, а затем атропизомеры АААА и АВАВ. Существенное различие характеристических времен формирования указанных атропизомеров значительно облегчает выявление их индивидуальных спектральных характеристик, поскольку за время формирования атропизомера ААВВ (~3 ч) формированием атропизомеров АААА и АВАВ можно пренебречь.

Спектр поглощения атропизомера ААВВ получен путем вычитания исходного спектра поглощения атропизомера АААВ, умноженного на весовой коэффициент, из спектра поглощения, измеренного через 3 ч после приготовления раствора и представляющего собой суперпозицию спектров поглощения атропизомеров АААВ и ААВВ [12]. Весовой коэффициент равен доле атропизомера ААВВ в статистической равновесной смеси и составляет 0.25. Следует отметить, что варьирование весового коэффициента в пределах ± 0.05 очень слабо влияет на положение и форму полос в рассчитанном спектре поглощения атропизомера ААВВ. По сравнению с исходным атропизомером АААВ атропизомер ААВВ обладает большим поглощением в области 545 нм и меньшим в области 514 нм. Рассчитанный спектр поглощения атропизомера ААВВ (рис. 2, б, штриховая линия) действительно характеризуется интенсивной полосой поглощения с максимумом при 545 нм и слабыми полосами с макси-

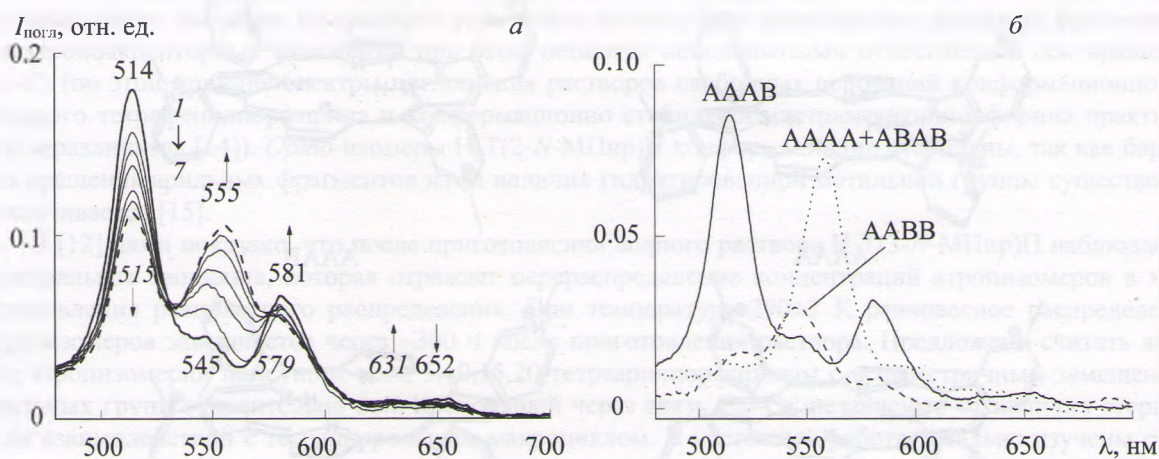


Рис. 2. Электронные спектры поглощения $H_2T(3-N-MPIr)P$ в водном растворе (а): 1 — исходный спектр (максимумы обозначены прямым шрифтом); 2—6 — спектры, измеренные через 3, 24, 48, 98 и 144 ч после приготовления раствора; 7 — спектр равновесного раствора, зарегистрированный через 350 ч после приготовления (максимумы обозначены курсивом); стрелки обозначают направление спектральных изменений при установлении равновесного распределения атропизомеров; индивидуальные спектры поглощения атропизомеров $H_2T(3-N-MPIr)P$ в равновесном растворе (б)

мумами при 517 и 582 нм. Положение максимума длинноволнового электронного перехода из-за слабости поглощения в этой области спектра установить непосредственно не представляется возможным. Однако на основании положений четырехорбитальной модели Гоутермана, которые подтверждают, что энергетический интервал между электронным и вибранным переходами одинаков для обоих нижних синглетных состояний, положение максимума длинноволнового $Q_y(0,0)$ -перехода оценено нами как ~ 630 нм.

Аналогично суммарный спектр поглощения атропизомеров АААА и АВВВ получен путем вычитания умноженного на весовой коэффициент исходного спектра поглощения атропизомера АААВ и рассчитанного спектра поглощения атропизомера ААВВ из спектра поглощения, измеренного после установления равновесия в растворе (350 ч) [12]. Весовой коэффициент в этом случае принят равным доле атропизомера АААВ в статистической равновесной смеси, т. е. 0.5. Как и в предыдущем случае, небольшие изменения весового коэффициента практически не влияют на форму полос рассчитанного спектра поглощения смеси атропизомеров АААА и АВВВ. Рост поглощения в области 540—570 нм в ходе установления равновесия в растворе (рис. 2, а) обусловлен большим коэффициентом экстинкции атропизомеров АААА и АВВВ по сравнению с атропизомерами АААВ и ААВВ. Увеличение концентрации атропизомеров АААА и АВВВ приводит к постепенному смещению максимума полосы поглощения раствора от 545 к 555 нм (рис. 2, а). Однако максимум полосы в суммарном спектре поглощения атропизомеров АААА и АВВВ находится при 558 нм (рис. 2, б, пунктир). Асимметричная форма и существенно большая полуширина этой полосы по сравнению с любой из полос в исходном спектре указывают на то, что контур сформирован несколькими перекрывающимися полосами. В спектре также присутствуют слабые полосы поглощения с максимумами при 513 и 601 нм. В области 600—650 нм наблюдается слабое поглощение, однако ввиду малости коэффициента экстинкции однозначное заключение о положении максимумов перекрывающихся полос поглощения сделать трудно.

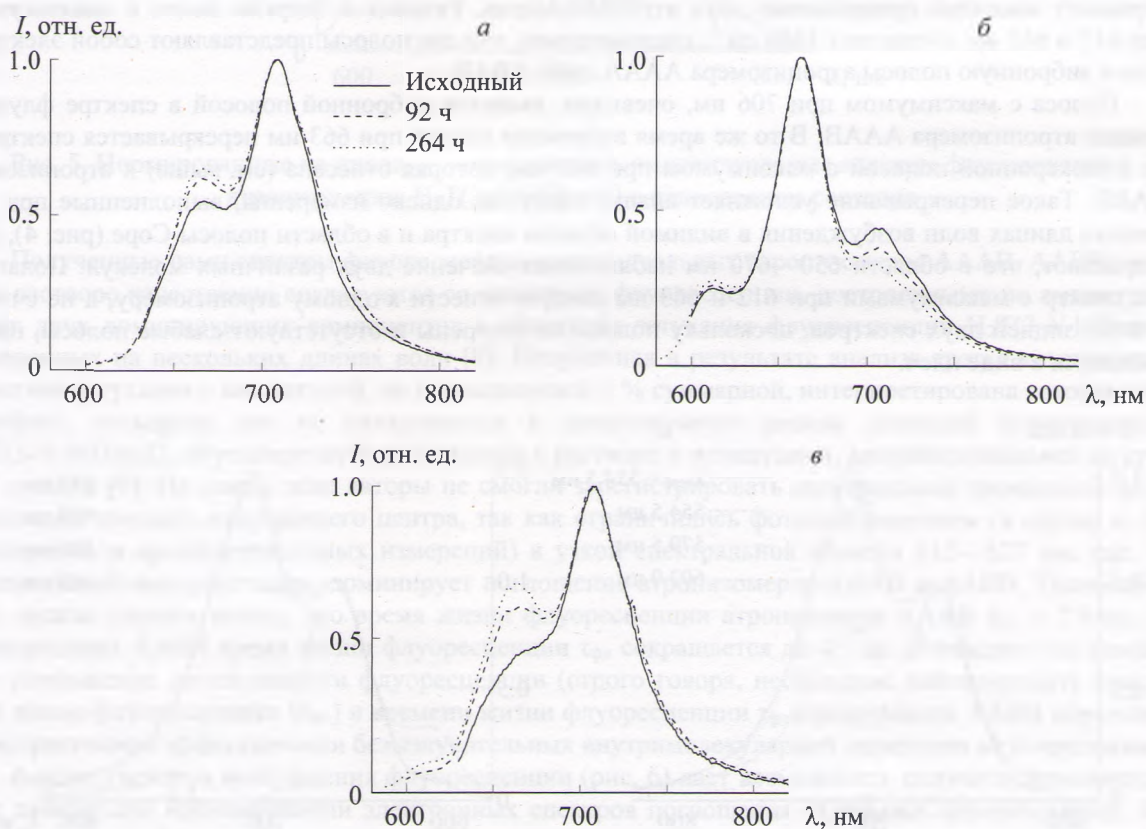


Рис. 3. Временная эволюция спектров флуоресценции $H_2T(3-N-MPIR)P$ при возбуждении на $\lambda_{\text{возб}} = 514$ (а), 554 (б) и 580 нм (в); спектры нормированы на пиковую интенсивность

Молекула $H_2T(3-N-M\text{Пир})\Pi$ флуоресцирует, поэтому представляет значительный интерес идентификация индивидуальных спектров флуоресценции атропизомеров. Флуоресцентные характеристики раствора проанализированы путем регистрации кинетики спектральных изменений во времени (рис. 3) и спектров флуоресценции при фотовозбуждении в различных спектральных диапазонах (рис. 4). В спектрах флуоресценции, зарегистрированных при фотовозбуждении на $\lambda = 514$ нм, отмечаются наименьшие изменения со временем (рис. 3, а). Это вызвано тем, что поглощение исходного атропизомера АААВ на данной длине волны существенно выше, чем для остальных конформеров, соответственно, спектры флуоресценции отражают его преимущественное фотовозбуждение. Вместе с тем представленные спектры показывают небольшое увеличение интенсивности в областях 640—690 и 720—780 нм. Очевидно, что свечение в данных спектральных областях испускается другим атропизомером и полосы с максимумами при 666 и 708 нм принадлежат различным атропизомерам. Эти выводы подтверждаются временной эволюцией формы спектров, зарегистрированных при фотовозбуждении на $\lambda = 580$ нм (рис. 3, в). В исходном спектре отчетливо наблюдается плечо при 642—645 нм. Разница в энергии полос с максимумами при 642—645 и 708 нм составляет 1404 см^{-1} , что согласуется с типичными значениями энергетического зазора между электронной и вибронной полосами. Таким образом, можно сделать вывод, что эти полосы принадлежат спектру флуоресценции атропизомера АААВ. В то же время разница в энергии полос с максимумами при 666 и ~ 734 нм составляет 1391 см^{-1} . Очевидно, что эти две полосы следует отнести к атропизомеру ААВВ, поскольку они проявляются в спектрах флуоресценции уже в течение первых часов после приготовления раствора. В спектрах флуоресценции, зарегистрированных при фотовозбуждении на $\lambda = 554$ нм (рис. 3, б), наблюдаются три четко выраженные полосы с максимумами при 612, 662.5 и 706 нм. Спектры флуоресценции свободных оснований порфиринов состоят из двух полос, поэтому следует заключить, что данные спектры представляют собой суперпозицию по крайней мере двух спектров, принадлежащих различным атропизомерам. Поскольку рост интенсивности полосы при 612 нм сопровождается уменьшением интенсивности при 706 нм, можно предположить, что эти изменения отражают взаимное превращение двух атропизомеров. Разница в энергии полос с максимумами при 612 и 663 нм составляет 1250 см^{-1} , следовательно, эти две полосы представляют собой электронную и вибронную полосы атропизомера АААА либо АВАВ.

Полоса с максимумом при 706 нм, очевидно, является вибронной полосой в спектре флуоресценции атропизомера АААВ. В то же время вибронная полоса при 663 нм перекрывается спектрально с электронной полосой с максимумом при 666 нм, которая отнесена (см. выше) к атропизомеру ААВВ. Такое перекрывание усложняет анализ спектров, однако измерения, выполненные при различных длинах волн возбуждения в видимой области спектра и в области полосы Soret (рис. 4), подтверждают, что в области 650—670 нм наблюдается свечение двух различных молекул. Полагаем, что спектр с максимумами при 612 и 663 нм следует отнести к одному атропизомеру, а не считать суперпозицией двух спектров, поскольку полосы не уширены и отсутствуют слабые полосы, проявляющиеся в виде плеч.

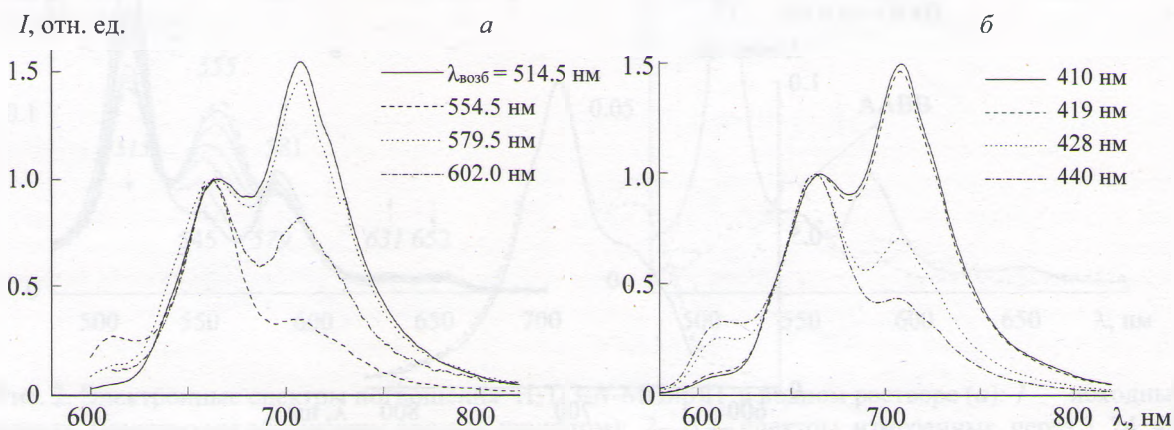


Рис. 4. Спектры флуоресценции $H_2T(3-N-M\text{Пир})\Pi$, измеренные при различных длинах волн возбуждения; в видимой области (а) и в области полосы Soret (б); спектры нормированы на пиковую интенсивность полосы при 663 нм

В результате выполненного анализа спектров флуоресценции идентифицированы индивидуальные спектры флуоресценции трех атропизомеров АААВ, ААВВ и АААА (либо АВАВ), которые показаны на рис. 5. Измерение квантовых выходов флуоресценции отдельных атропизомеров не представляется возможным из-за сильного перекрывания их спектров поглощения, в результате чего невозможно рассчитать долю поглощенного света каждым из них. Выполненные нами оценки показывают, что наиболее интенсивной флуоресценцией обладают атропизомеры АААВ и АААА (АВАВ), изменение вкладов которых в суммарный спектр флуоресценции и определяет зависимость формы спектра флуоресценции от длины волны фотовозбуждения. Вклад флуоресценции атропизомера ААВВ в суммарный спектр флуоресценции меньше в несколько раз. Что касается четвертого спектра флуоресценции, достоверных проявлений его вклада в суммарный спектр флуоресценции не обнаружено. По-видимому, это обусловлено как малой концентрацией атропизомера в растворе (статистический вес 1/8), так и эффектом экранирования его фотовозбуждения другими атропизомерами.

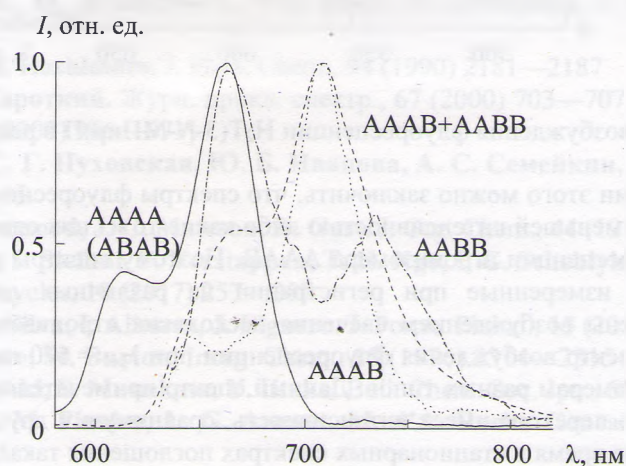


Рис. 5. Нормированные на пиковую интенсивность индивидуальные спектры флуоресценции атропизомеров $H_2T(3-N-МПир)II$ в равновесном растворе

Полученные нами спектры флуоресценции индивидуальных атропизомеров АААВ, ААВВ в водном растворе качественно согласуются со спектрами флуоресценции, построенными по амплитудам весов двух доминирующих компонентов в кинетиках затухания флуоресценции $H_2T(3-N-МПир)II$, измеренных на нескольких длинах волн [9]. Полученная в результате анализа третья компонента в кинетике затухания с амплитудой, не превышающей 5 % суммарной, интерпретирована авторами как артефакт, поскольку она не укладывается в предложенную модель дуальной флуоресценции $H_2T(3-N-МПир)II$, обусловленную молекулами в растворе и молекулами, адсорбированными на стенках кюветы [9]. На самом деле авторы не смогли зарегистрировать спектральные проявления флуоресценции третьего излучающего центра, так как ограничились фотовозбуждением (в случае и стационарных, и времяразрешенных измерений) в узкой спектральной области 515—527 нм, где, согласно нашей интерпретации, доминирует поглощение атропизомеров АААВ и ААВВ. Таким образом, можно сделать вывод, что время жизни флуоресценции атропизомера АААВ $\tau_{фл} = 7.9$ нс, а у атропизомера ААВВ время жизни флуоресценции $\tau_{фл}$ сокращается до 4.3 нс. Очевидно, что симбатное уменьшение интенсивности флуоресценции (строго говоря, необходимо анализировать квантовый выход флуоресценции $\Phi_{фл}$) и времени жизни флуоресценции $\tau_{фл}$ атропизомера ААВВ обусловлено возрастанием эффективности безызлучательных внутримолекулярных переходов из S_1 -состояния.

Анализ спектров возбуждения флуоресценции (рис. 6) дает возможность получить дополнительные данные для идентификации электронных спектров поглощения отдельных атропизомеров. Как показано выше, фотовозбуждение при 514 нм свежеприготовленного раствора позволяет зарегистрировать спектр флуоресценции исходного атропизомера АААВ. Соответственно, при регистрации флуоресценции в области максимума его вибронной полосы (708 нм) измеряется спектр возбуждения флуоресценции атропизомера АААВ, который прекрасно согласуется с его спектром поглощения.

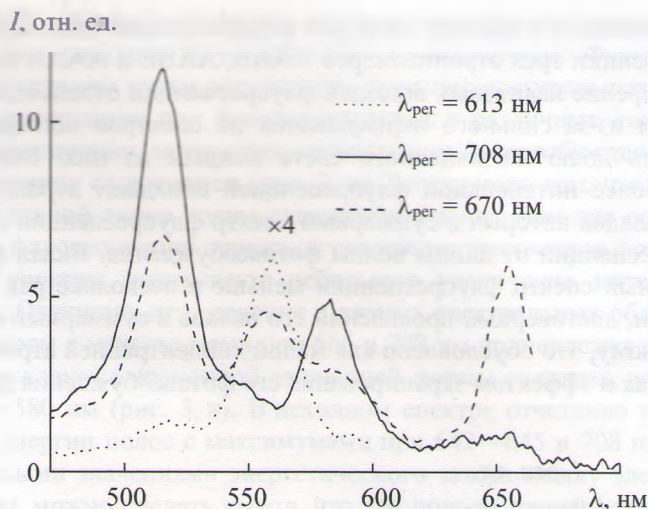


Рис. 6. Спектры возбуждения флуоресценции $H_2T(3-N-M\text{Пир})\text{П}$ в равновесном растворе

Кроме того, на основании этого можно заключить, что спектры флуоресценции остальных атропизомеров характеризуются меньшей интенсивностью либо какие-то из них сдвинуты гипсохромно относительно спектра флуоресценции атропизомера АААВ. Поэтому спектры возбуждения флуоресценции $H_2T(3-N-M\text{Пир})\text{П}$, измеренные при регистрации на различных длинах волн в диапазоне 615—700 нм, обусловлены возбуждением свечения нескольких атропизомеров. Это хорошо видно на рис. 6, на котором спектр возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 670$ нм содержит полосы, отнесенные выше к атропизомерам разных типов. Данный спектр примечателен тем, что полоса длинноволнового электронного перехода имеет интенсивность, сравнимую с другими полосами в видимой области спектра. В то же время в стационарных спектрах поглощения такая особенность не наблюдалась. Это обстоятельство указывает на то, что регистрируемое излучение обусловлено флуоресценцией атропизомера (смеси атропизомеров), который (один из которых) до момента испускания претерпел конформационную перестройку в возбужденном синглетном S_1 -состоянии. В пользу такой интерпретации свидетельствует тот факт, что при фотовозбуждении на определенных длинах волн (например, 554 и 650 нм) правило Степанова о зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции не выполняется. Интенсивность электронной полосы в спектре флуоресценции больше интенсивности вибронной полосы, в то время как в спектре поглощения наблюдается обратное соотношение. Отношение $Q_x(0,0)/Q_x(1,0) < 1$ в спектре поглощения подразумевает, что потенциальные поверхности основного S_0 и возбужденного S_1 -состояний смещены относительно друг друга. Отношение $Q_x(0,0)/Q_x(0,1) > 1$ в спектре флуоресценции, по нашему мнению, обусловлено конформационными перестройками молекулы порфирина, которые происходят за время жизни возбужденного состояния и приводят к уменьшению смещения потенциальной поверхности S_1 -состояния относительно потенциальной поверхности основного S_0 -состояния, в результате чего молекулярные конформации этих состояний для данного атропизомера оказываются близкими. Спектр возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 613$ нм, соответствующей самому коротковолновому максимуму в суммарном спектре флуоресценции $H_2T(3-N-M\text{Пир})\text{П}$, практически совпадает с рассчитанным суммарным спектром поглощения атропизомеров АААА и АВАВ. Разложение спектра поглощения равновесного раствора $H_2T(3-N-M\text{Пир})\text{П}$ на индивидуальные спектры поглощения атропизомеров и измерение спектров возбуждения флуоресценции приводят к взаимно согласованным результатам.

Заключение. Впервые идентифицированы индивидуальные электронные спектры поглощения и флуоресценции атропизомеров 5,10,15,20-тетра-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина в водном растворе. На основании результатов решения обратной спектральной задачи сделан вывод, что распределение атропизомеров в равновесном растворе близко к статистическому. Полученные результаты могут быть использованы при создании новых супрамолекулярных систем на базе арилзамещенных порфиринов для управления их спектрально-люминесцентными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Конвергенция 2020” (подпрограмма “Объединение”, задание 3.03).

- [1] **M. Luciano, C. Brueckner.** *Molecules*, **22** (2017) 1—47
- [2] **А. В. Решетников, В. И. Швец, Г. В. Пономарев.** В кн. “Успехи химии порфиринов”, Т. 2, под ред. О. А. Голубчикова, Санкт-Петербург, НИИ химии СПбГУ (1999) 70—114
- [3] **N. G. Angeli, M. G. Lagorio, E. A. San Roman, L. E. Dicio.** *Photochem. Photobiol.*, **72** (2000) 49—56
- [4] **Б. М. Джагаров, Н. Н. Крук, В. С. Чирвоный, В. А. Галиевский, П.-И. Турпен.** В кн. “Успехи химии порфиринов”, Т. 2, под ред. О. А. Голубчикова, Санкт-Петербург, НИИ химии СПбГУ (1999) 50—69
- [5] **R. J. Fiel, N. Datta-Gupta, E. H. Mark, J. C. Howard.** *Cancer Res.*, **41** (1981) 3543—3545
- [6] **M. Merchat, J. D. Spikes, G. Bertoloni, G. Jori.** *J. Photochem. Photobiol. B*, **35** (1996) 149—157
- [7] **K. Kalyanasundaram, M. Neumann-Spallart.** *J. Phys. Chem.*, **86** (1982) 5163—5169
- [8] **K. Kalyanasundaram.** *J. Phys. Chem.*, **23** (1984) 2453—2459
- [9] **F. J. Vergeldt, R. B. M. Koehorst, A. Van Hoek, T. Schaafsma.** *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 4397—4405
- [10] **K. Kano, M. Takei, S. Hashimoto.** *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 2181—2187
- [11] **Н. Н. Крук, А. А. Короткий.** *Журн. прикл. спектр.*, **67** (2000) 703—707 [М. М. Крук, А. А. Каротки. *J. Appl. Spectr.*, **67** (2000) 966—971]
- [12] **Е. С. Люлькович, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, А. С. Семейкин, Н. Н. Крук.** *Докл. НАН Беларуси*, **61** (2017) 56—65
- [13] **J. W. Dirks, G. Underwood, J. C. Mateson, D. Gust.** *J. Org. Chem.*, **44** (1979) 2551—2555
- [14] **I. V. Vershilovskaya, S. Stefani, P. Verstappen, T. H. Ngo, I. G. Scheblykin, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk.** *Macrocyclics*, **10** (2017) 257—267
- [15] **A. C. Tome, A. M. S. Silva, I. Alkorta, J. Elguero.** *J. Porph. Phthal.*, **15** (2011) 1—28
- [16] **P. Hambright, T. Gore, M. Burton.** *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 2314—2315
- [17] **K. Hatano, K. Kawasaki, S. Munakata, Y. Iitaka.** *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60** (1987) 1985—1992
- [18] **A. M. Ressurreição, M. Pineiro, L. G. Arnaut, M. d’A. Rocha Gonsalves.** *J. Porph. Phthal.*, **11** (2007) 50—57