

УДК 535.37+539.19

А.Ю. Шакель, А.Д. Мельник, Н.Н. Крук
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

РОЛЬ МНОГОЦЕНТРОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФОРМИРОВАНИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОРФИРИНОВ В НИЖНЕМ ВОЗБУЖДЕННОМ S_1 СОСТОЯНИИ

Аннотация. Методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии изучена роль многоцентровых взаимодействий в формировании основности водорастворимых 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии в зависимости от архитектуры периферического замещения и природы гетероатомов в макрогетероцикле.

A.Yu. Shakel, A.D. Melnik, N.N. Kruk
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

ROLE OF MULTICENTER INTERACTIONS IN THE FORMATION OF ACID-BASE PROPERTIES OF PORPHYRINS IN THE LOWEST EXCITED S_1 STATE

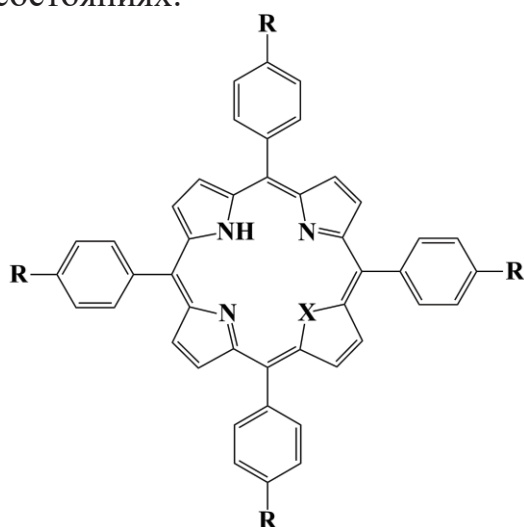
Abstract. The role of multicenter interactions in the formation of the basicity of water-soluble 5,10,15,20-tetraarylporphyrins in the lowest excited singlet S_1 state, depending on the architecture of peripheral substitution and the nature of heteroatoms in the macroheterocycle, was studied using absorption and fluorescence spectroscopy.

Молекулы макрогетероциклических соединений, которые содержат в своем составе пятичленные гетероциклы, обладают уникальной способностью либо диссоциировать протоны, либо присоединять их в макрогетероциклическом ядре [1]. Несмотря на амфотерный характер данных соединений, за нейтральными молекулами закрепилось название свободных оснований, поскольку их основные свойства проявляются часто, в то время как до последнего времени кислотные свойства тетрапиррольных макроциклов проявлялись только в диссоциации пиррольных протонов при образовании металлокомплексов. Благодаря успехам в синтезе полизамещенных порфиринов с непланарными макроциклами оказалось возможным стабилизировать в растворах моно- и дважды депротонированные формы порфиринов и начать систематическое изучение их кислотных и комплексообразующих свойств.

Основные свойства тетрапиррольных макроциклов в основном электронном состоянии, спектрально-люминесцентные и

фотофизические характеристики моно- и дважды протонированных форм доложены в большом количестве оригинальных и обзорных работ. Однако для основных свойств тетрапиррольных соединений в возбужденных электронных состояниях к настоящему времени не установлены закономерности изменения констант основности в зависимости от архитектуры периферического замещения, природы периферических заместителей и молекулярной структуры самого макрогетероцикла. Особенности кислотно-основных многоцентровых внутримолекулярных взаимодействий в макрогетероциклах в возбужденных состояниях не исследовались.

В работе изучены спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики свободных оснований и протонированных форм 5,10,15,20-тетра-4-сульфонатофенилпорфирина ($H_2TCФП$), 5,10,15,20-тетра-4-триметиламинофенилпорфирина ($H_2ТАФП$) и 21-тиа-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)порфирина ($SHTCФП$). Молекулярная структура исследованных соединений показана на рис. 1. Проведено спектрофотометрическое и спектрофлуорометрическое титрование и определены константы основности $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ и индексы Хилла n для кооперативности протонирования в основном S_0 и нижнем возбужденном S_1 синглетных состояниях.



$H_2TCФП$: $R=SO_3^-$, $X=NH$
 $H_2ТАФП$: $R=N(CH_3)_3^+$, $X=NH$
 $SHTCФП$: $R=SO_3^-$, $X=S$

Рис. 1 - Молекулярная структура исследованных соединений

Известно, что замещение по C_m -атомам макроцикла обеспечивает перенос электронной плотности между периферическими заместителями и ядром макроцикла благодаря тому, что верхняя заполненная молекулярная орбиталь (ВЗМО) и две нижние вакантные молекулярные орбитали (НВМО и НВМО+1), которые вносят определяющий вклад в формирование электронных переходов в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра, имеют

пучности на C_m -атомах и атомах азота пиррольных колец. Направление и величину сдвига молекулярных орбиталей и изменения кислотно-основных свойств тетрапиррольного макроцикла в результате периферического замещения описывают с помощью констант Гаммета периферических заместителей. Данные обстоятельства обусловили выбор в качестве объектов исследования 5,10,15,20-тетра-4-сульфонатофенил-порфирина и 5,10,15,20-тетра-4-триметиламинофенил-порфирина. Как сульфогруппа (SO_3^-), так и триметиламиногруппа $N^+(CH_3)_3$ являются электроноакцепторными. Однако первая обладает резонансным и индуктивным эффектом (резонансная и индуктивная константы Гаммета $\sigma_R = 0,04$ и $\sigma_I = 0,05$), а вторая только индуктивным ($\sigma_I = 0,88$, $\sigma_R \equiv 0$). Сопоставление результатов для двух порфиринов, различающихся типом группы в *para*-положении фенильного кольца, позволяет судить о вкладах резонансных и индуктивных взаимодействий в формирование основных свойств макроцикла.

Для молекул $H_2TCФП$ в основном электронном состоянии величина $pK_a(S_0) = 4,87$, что в пределах ошибки измерений согласуется с известными литературными данными. При заселении нижнего возбужденного синглетного S_1 состояния происходит уменьшение основности, величина $pK_a(S_1) = 4,40$. Индекс кооперативности n в обоих случаях существенно отличен от 1, что указывает на то, что два протона присоединяются к макроциклу практически одновременно. Однако, в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии индекс кооперативности n несколько меньше. По-видимому, это обусловлено слабым увеличением разности в константах основности $pK_{a3}(S_1)$ и $pK_{a4}(S_1)$. В пользу этого свидетельствует более пологий ход кривой титрования в нижнем возбужденном S_1 состоянии по сравнению с основным S_0 состоянием. Полагаем, что основной причиной изменения основности в S_1 состоянии является то, что при фотовозбуждении ненулевая электронная плотность (пучности) на НВМО и НВМО+1 молекулярных орбиталях наблюдается только для двух атомов азота, а не для четырех, как в случае ВЗМО. Электронный эффект заместителя определяет величину стабилизации ВЗМО.

При замене сульфогруппы на триметиламиногруппу происходит существенное уменьшение основности порфирина в основном электронном состоянии ($pK_a(S_0) = 2,85$). Это согласуется с известной тенденцией уменьшения величины $pK_a(S_0)$ с увеличением взвешенной суммы констант Гаммета периферических заместителей $a_R\sigma_R + a_I\sigma_I$ [2,3], что обусловлено значительным увеличением вклада индуктивных взаимодействий. В нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии

величина $pK_a(S_1) = 2,75$ оказалась близка к величине $pK_a(S_0)$. Отметим, что при заселении S_1 состояния индекс кооперативности n также практически не изменяется. Очевидно, что совокупность данных результатов определяется различием в характере электронной коммуникации по сравнению с молекулами $H_2TCФП$. Можно предложить, что, несмотря на то, что величина pK_a рассматривается как функция взвешенной суммы констант Гаммета $a_R \square_R + a_I \square_I$, ее изменение в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии по сравнению с основным S_0 состоянием (главным образом) определяется только резонансными эффектами. Поэтому в случае $H_2TCФП$ порфирина разность $\square pK_a = pK_a(S_1) - pK_a(S_0) \neq 0$, а у $H_2TAФП$ порфирина в пределах ошибки измерения $pK_a(S_1) = pK_a(S_0)$.

При замене одного из пиррольных фрагментов тиофеновым, наблюдаются существенные изменения спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств [4]. Актуальным является вопрос о роли гетерозамещения в формировании кислотно-основных характеристик в основном и возбужденных электронных состояниях. Одинаковая архитектура периферического замещения гетерозамещенного $SHTCФП$ порфирина и $H_2TCФП$ порфирина позволяет выявить собственно влияние гетерозамещения. Анализ результатов спектрофотометрического титрования показал, что 21-тиа-замещение в макроцикле приводит к существенному уменьшению величины $pK_a(S_0)$ до 4,05, при этом индекс кооперативности $n = 1$. Вероятно, в гетерозамещенном $SHTCФП$ порфирине величины констант основности $pK_{a3}(S_0)$ и $pK_{a4}(S_0)$ различаются сильнее, чем в $H_2TCФП$ порфирине, хотя они все же достаточно близки. Два отдельных сигмоидных участка на кривой титрования не проявляются, поскольку различие в константах основности для последовательного присоединения протонов недостаточно для того, чтобы спектрально выделить и охарактеризовать монопротонированную форму. Соответственно, измеренное значение следует приписать суммарной величине $pK_{a3,4}$. В нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии указанные различия возрастают. Присоединение в ядре макроцикла первого протона в S_1 состоянии происходит при заметно больших значениях pH , чем в основном S_0 состоянии, величина $pK_{a3}(S_1) = 4,70$. Напротив, присоединение второго протона в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии $SHTCФП$ порфирина происходит при значительно меньших pH раствора: величина $pK_{a4}(S_1) = 2,70$. Уменьшение основности обусловлено, по-видимому, с существенными структурными изменениями в макроцикле, необходимыми для присоединения второго протона.

Таким образом, совокупность полученных результатов свидетельствует о наличии многоцентровых внутримолекулярных взаимодействиях в исследованных соединениях. В результате электронной коммуникации между макроциклом и периферией существенно изменяется распределение электронной плотности в макроциклическом ядре, что приводит к изменениям основности макроцикла. Вклады индуктивных и резонансных взаимодействий различаются в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях, что приводит к изменению основности молекулы при фотовозбуждении. Возмущения в молекулярной конформации и электронной структуре макрогетероцикла, вызванные заменой одного из пиррольных колец тиофеновым, приводят к дифференциации двух стадий присоединения протонов и значительному снижению основности макроцикла.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования Республики Беларусь «Изучение механизмов формирования кислотно-основных свойств водорастворимых тетрапиррольных соединений в возбужденном состоянии» (Рег.№ 20230675) (Мельнику А.Д., Шакелю А.Ю.) и гранта Президента Республики Беларусь в сфере науки на 2023 г. (Круку Н.Н.).

Список использованных источников

1. Андрианов, В. Г. Кислотно-основные свойства порфиринов / В. Г. Андрианов, О. В. Малкова, Д. Б. Березин // Успехи химии порфиринов: т. 3 / под. ред. О. А. Голубчикова. - СПб., 2001. - С.107-129.
2. Meot-Ner, M. Substituent effects in noncoplanar \square systems. *ms-porphins* / M. Meot-Ner, A. D. Adler // J. Am. Chem. Soc. - 1975. - V. 94, №13. - P. 5107 - 5111.
3. Крук, Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений / Н. Н. Крук. – Минск: БГТУ, 2019. – 216 с.
4. Вершиловская, И. В. Роль гетероатома в формировании спектрально-люминесцентных свойств 21-тио- и 21,23-дитио-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина в растворах / И. В. Вершиловская, Е. С. Люлькович, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, А. О. Плотникова, Н. Н. Крук // Журнал прикладной спектроскопии. – 2020. – Т. 87, № 2. – С. 181 – 188.