

**ПОЛУЧЕНИЕ МОНОДЕПРОТОНИРОВАННОЙ ФОРМЫ
5,10,15,20-(3-N-МЕТИЛПИРИДИЛ)-ПОРФИРИНА И ИЗУЧЕНИЕ
ЕЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ**

Молекулы порфиринов являются амфотерными соединениями, т.е. проявляют свойства, как оснований, так и кислот. Кислотные свойства порфиринов проявляются в диссоциации протонов пиррольных колец макроцикла с образованием моно- и дважды депротонированных форм порфиринов под воздействием сильных оснований или акцепторов протонов – так называемых «протонных губок». В отличие от протонированных форм тетрапиррольных соединений, стабилизация в растворе депротонированных форм является нетривиальной задачей, что, в первую очередь, обусловлено очень высокими значениями pK_a^1 и pK_a^2 . Для большинства тетрапиррольных соединений значения pK_a^2 очень велики (>16), поэтому в литературе до недавнего времени были описаны спектрально-люминесцентные и фотофизические свойства только монодепротонированных форм [1]. Успехи в синтезе полизамещенных тетрапиррольных соединений, которые характеризуются значительными неплоскостным искажениями макроцикла, приводящими к экспонированию в раствор атомов азота пиррольных и пирролениновых колец. Эти структурные особенности приводят к существенному увеличению кислотности, что позволило существенно расширить круг соединений, для которых возможна стабилизация моно- и дважды депротонированных форм. Дважды депротонированные формы применили для получения металлокомплексов и в качестве базовых соединений для создания перспективных сенсоров на ионы металлов [2].

В работе методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии изучены спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики монодепротонированной формы 5,10,15,20-тетра-(3-N-метилпиридил)-порфирина (Aldrich, использовали без дополнительной очистки). Для приготовления растворов применяли дистиллированную воду либо 0.2 М раствор NaOH. Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции растворов исследуемого соединения регистрировали на спектрофлуорометре СМ 2203. Эксперименты выполняли при температуре 293 К в стандартных кварцевых кюветах 1×1 см. Квантовый выход флуоресценции определяли методом с образцом сравнения. В качестве эталонного соединения использовали свободное основание 5,10,15,20-тетра-(4-N-метилпиридил)-порфирина ($\Phi_{фл} = 0.044$).

Установлено, что монодепротонированная форма 5,10,15,20-тетра-(3-N-метилпиридил)-порфирина образуется в щелочных растворах, что проявляется в характерных изменениях спектров поглощения, при этом максимумы полос сдвинуты в коротковолновую область по сравнению со спектрами поглощения монодепротонированной формы 5,10,15,20-тетра-(4-N-метилпиридил)-порфирина. При этом изменяются относительные интенсивности полос поглощения чисто электронного перехода и его вибронного спутника, что указывает на сдвиги верхних заполненных молекулярных орбиталей в *meta*-замещенном соединении по сравнению с *para*-замещенным. Величина квантового выхода флуоресценции $\Phi_{фл}$ монодепротонированной формы 5,10,15,20-тетра-(3-N-метилпиридил)-порфирина равна 0,025, что заметно меньше, чем у 5,10,15,20-тетра-(4-N-метилпиридил)-порфирина ($\Phi_{фл} = 0.038$). Полученные результаты обсуждаются в рамках представлений четырехорбитальной модели Гоутермана.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Крук, Н.Н., Флуоресцентные свойства и симметрия монодепротонированной формы 5,10,15,20-тетра-(4-N-метилпиридил)-порфирина / Н.Н. Крук // Журн. прикл. спектр. – 2006. – Т. 73, № 5. – С. 613-619.
- 2 Крук, Н.Н. Энтальпийно-энтропийная компенсация при координации иона металла порфиринами: обобщение для свободных оснований и дважды депротонированных макроциклов / Н. Н. Крук, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, О. И. Койфман // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2020. – Т. 69, № 6. – С. 1072 – 1075.