

ФИЗИКА PHISICS

УДК 535.37+541.65+543.4

А. Ю. Шакель, А. Д. Мельник, Н. Н. Крук

Белорусский государственный технологический университет

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОДЕПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ ГИДРОФИЛЬНЫХ КАТИОННЫХ ПОРФИРИНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ИХ J-АГРЕГАТОВ

В работе методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии изучены спектрально-люминесцентные характеристики монодепротонированных форм двух изомерных гидрофильных катионных порфиринов: 5,10,15,20-(4-*N*-метилпиридил)-порфирина и 5,10,15,20-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина. Показано, спектрально-люминесцентные характеристики двух изомеров существенно различаются, что объяснено различными механизмами электронной коммуникации между макроциклом и заместителями. Для *para*-замещенного производного наблюдаются как мезомерный, так и индуктивный эффекты, приводящие к смещению электронной плотности с молекулярных орбиталей порфирина на заместители, а в случае *meta*-замещенного производного мезомерный эффект отсутствует. Исследована возможность формирования этими соединениями J-агрегатов при увеличении концентрации в растворе. Установлено, что, несмотря на выполнение необходимого требования, заключающегося в биполярном характере распределения заряда в мономере, J-агрегаты не образуются. Предложено, что устойчивость монодепротонированных мономеров исследованных порфиринов к агрегации обусловлена двумя факторами: во-первых, положительный заряд в периферических заместителях делокализован по всему фрагменту, что не позволяет обеспечить точечное кулоновское взаимодействие; во-вторых, протон в ядре макроцикла также делокализован, причем находится в плоскости макроцикла, что увеличивает расстояние между взаимодействующими центрами. В результате сила кулоновских взаимодействий оказывается недостаточной, чтобы обеспечить связывание.

Ключевые слова: порфирин, периферическое замещение, депротонирование, флуоресценция, J-агрегат, кулоновские взаимодействия.

Для цитирования: Шакель А. Ю., Мельник А. Д., Крук Н. Н. Спектрально-люминесцентные свойства монодепротонированных форм гидрофильных катионных порфиринов и изучение возможности формирования их J-агрегатов // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2024. № 1 (278). С. 26–31.

DOI: 10.52065/2520-6141-2024-278-4.

A. Yu. Shakel, A. D. Melnik, M. M. Kruk

Belarusian State Technological University

SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF MONODEPROTONATED FORMS OF HYDROPHYLIC CATIONIC PORPHYRINS AND STUDY OF THE POSSIBILITY TO FORM THEIR J-AGGREGATES

In this work, the spectral and luminescent characteristics of monodeprotonated forms of two isomeric hydrophilic cationic porphyrins, 5,10,15,20-(4-*N*-methylpyridyl)-porphyrin and 5,10,15,20-(3-*N*-methylpyridyl)-porphyrin, have been studied. It was shown that the spectral and luminescent characteristics of two isomers differ significantly, and the difference is explained by different mechanisms of electronic communication between the macrocycle and the substituents. For a *para*-substituted derivative, both mesomeric and inductive effects are observed, leading to a shift in electron density from the molecular orbitals of the porphyrin to the substituents, while in the case of a *meta*-substituted derivative, the mesomeric effect is absent. The possibility of the formation of J-aggregates by these compounds with increasing concentration in solution was investigated. It has been established that, despite the fulfillment of the necessary requirement, which consists in the bipolar nature of the charge distribution in the monomer, J-aggregates are not formed. It is proposed that the stability of monodeprotonated monomers of the studied porphyrins against the aggregation is due to two factors: firstly,

the positive charge in the peripheral substituents is delocalized throughout the fragment, which does not allow for point Coulomb interaction; secondly, the proton in the macrocycle core is also delocalized, and is located in the plane of the macrocycle, which increases the distance between interacting centers. As a result, the strength of the Coulomb interactions is insufficient to ensure binding.

Keywords: porphyrine, peripheral substitution, deprotonation, fluorescence, J-aggregate, Coulomb interactions.

For citation: Shakel A. Yu., Melnik A. D., Kruk M. M. Spectral-luminescent properties of monodeprotonated forms of hydrophilic cationic porphyrins and study of the possibility to form their J-aggregates. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2024, no. 1 (278), pp. 26–31 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-6141-2024-278-4.

Введение. Гидрофильные тетрапиррольные молекулы благодаря наличию на периферии макроцикла ионизирующихся заместителей, несущих положительный либо отрицательный заряд, обладают существенно большим потенциалом межмолекулярных взаимодействий по сравнению с их гидрофобными аналогами. Гидрофильным тетрапиррольным молекулам свойственны галохромные явления, заключающиеся во взаимодействии ионизированных периферических заместителей с ионами в растворах (в том числе со своими собственными противоионами) и при взаимодействии с (био)полимерами, что влечет за собой существенные изменения их спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик [1]. Гидрофильные тетрапиррольные соединения при взаимодействии друг с другом при увеличении концентрации и ионной силы раствора способны образовывать сэндвичеобразные димеры Н-типа и упорядоченные линейные J-агрегаты [2–4]. Формированию агрегированных форм способствуют не только кулоновские взаимодействия периферических заместителей, но и гидрофобные взаимодействия самих макроциклов.

J-агрегаты представляют собой упорядоченные супрамолекулярные системы, спектрально-люминесцентные характеристики которых определяются экситонными взаимодействиями, что представляет значительный интерес с точки зрения перспектив их использования для создания новых элементов молекулярной электроники [5–6]. Установлено, что необходимым условием для мономеров тетрапиррольных соединений, обеспечивающим их способность к формированию J-агрегатов в растворе, является их биполярный (цвиттерионный) характер, который необходим для обеспечения кулоновских взаимодействий мономеров при формировании линейной структуры J-агрегата [5–6]. К настоящему времени было предложено обеспечить выполнение этого условия, во-первых, за счет того, что на периферии макроцикла присоединяются ионизирующиеся анионные заместители, и, во-вторых, за счет сообщения макроциклу избыточного положительного заряда путем формирования

дважды протонированной формы при добавлении к раствору кислот. Для мономеров такого строения J-агрегаты образуются благодаря двум парам кулоновских взаимодействий между отрицательно заряженными периферическими заместителями и положительно заряженными ядрами соседних макроциклов (рис. 1, а). J-агрегаты с таким способом взаимодействия мономеров получены также для гидрофильных анионных гетеропорфиринов [7], в которых одно из пиррольных колец заменено на тиофеновое. Такая замена существенно изменяет молекулярную конформацию ядра макроцикла, у гетеропорфирина протонированное ядро макроцикла содержит три протона, а не четыре, как у порфирина, однако это не влияет на способность к образованию J-агрегатов.

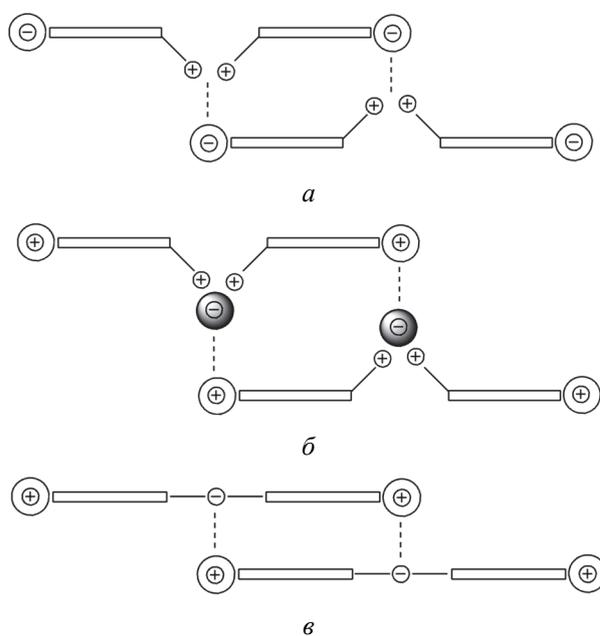


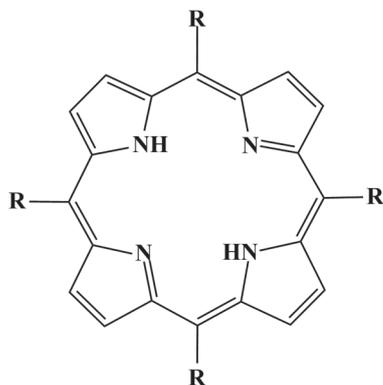
Рис. 1. Схема связывающих кулоновских взаимодействий между двумя соседними мономерами в J-агрегате (см. текст для пояснений)

Другой способ придать мономерам биполярный характер предполагает протонирование периферических заместителей и ядра макроцикла

и последующее комплексообразование анионов в ядре макроцикла (рис. 1, б). Таким способом были получены J-агрегаты 5,10,15,20-тетра-пиридил-порфирина в органических растворителях [8], где в качестве спейсерных анионов использованы галогенид-ионы.

Используя дополнительное комплексообразование анионов в ядре макроцикла, в принципе, возможно получить и J-агрегаты гидрофильных катионных порфиринов. В настоящей работе мы предприняли попытку получить J-агрегаты катионных порфиринов путем формирования биполярного характера мономеров посредством депротонирования ядра макроцикла. В этом случае J-агрегаты могут формироваться благодаря двум парам кулоновских взаимодействий между положительно заряженными периферическими заместителями и отрицательно заряженными ядрами соседних макроциклов (рис. 1, в).

В качестве объектов исследования выбраны изомерные молекулы 5,10,15,20-(4-N-метилпиридил)-порфирина и 5,10,15,20-(3-N-метилпиридил)-порфирина (ниже соответственно обозначенные **1** и **2**), различающиеся положением ионизирующей группы в периферическом заместителе (рис. 2), что позволяет варьировать межцентровое расстояние для связывающих биполярных взаимодействий между двумя соседними мономерами в J-агрегате: соответственно равное 0,88 и 0,75 нм для порфиринов **1** и **2**. Соединения синтезированы по известным методикам [9].

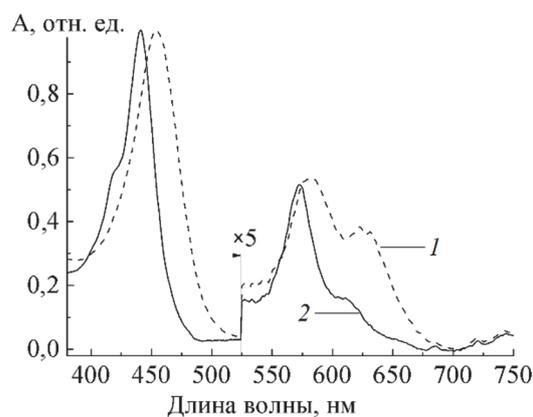


- 1** – R = 4-N-метилпиридил
2 – R = 3-N-метилпиридил

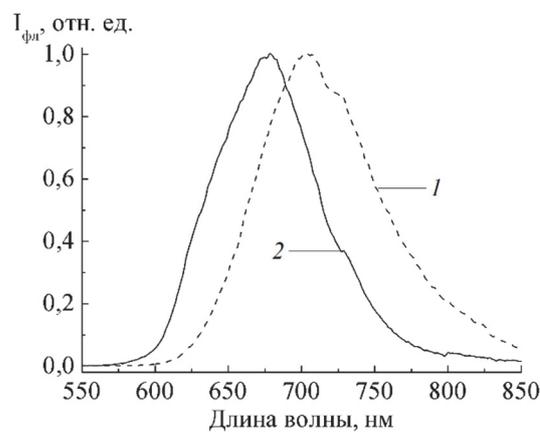
Рис. 2. Молекулярная структура свободных оснований исследованных порфиринов

В работе нами получены депротонированные формы исследованных соединений в щелочных водных растворах, измерены их спектры поглощения и флуоресценции, определены квантовые выходы флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$. Изучена возможность получения J-агрегатов при увеличении концентрации порфиринов в растворе.

Основная часть. Спектры поглощения и флуоресценции монодепротонированных порфиринов **1** и **2** в растворах приведены на рис. 3. Необходимо отметить, что монодепротонированная форма порфирина **2** получена в настоящей работе впервые, и ее спектрально-люминесцентные характеристики исследовали в сравнении с монодепротонированной формой порфирина **1**, изученной ранее [10]. Сопоставление спектров для двух исследованных соединений показывает, что у порфирина **2** наблюдается гипсохромный сдвиг Q-полос поглощения в видимой и В-полосы в ближней ультрафиолетовой области по сравнению с порфирином **1**.



а



б

Рис. 3. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) монодепротонированных форм порфиринов **1** и **2**. Длина волны возбуждения флуоресценции 570 нм

Так, например, доминирующая в видимой области вибронная Q(0,1) полоса депротонированной формы порфирина **2** имеет максимум при 572,5 нм, в то время как у порфирина **1** максимум расположен при 582 нм. Величина сдвигов примерно одинакова для всех полос поглощения. Следует указать, что в спектре порфирина **2**

происходит заметное уменьшение относительной интенсивности полос чисто электронного и вибронного переходов $A(0,0)/A(0,1)$, которое равно 0,30, в то время как у порфирина **1** оно составляет 0,63. Согласно четырехорбитальной модели Гоутермана [11], величина этого отношения пропорциональна квадрату разности энергий двух одноэлектронных синглетных конфигураций $A(0,0)/A(0,1) \sim [{}^1E(a_{2u}e_g) - {}^1E(a_{1u}e_g)]^2$. Это соотношение обычно используется в качестве меры энергетической расстройки верхних заполненных молекулярных орбиталей ВЗМО (a_{2u}) и ВЗМО – 1 (a_{1u}). Очевидно, что исключение из электронной коммуникации с макроциклом резонансных взаимодействий приводит в порфирине **2** к понижению энергии ВЗМО (a_{2u}), которое влечет за собой усиление конфигурационного взаимодействия, приводящего к падению экстинкции полосы длинноволнового электронного перехода.

Спектр флуоресценции монодепротонированной формы порфирина **2** также испытывает гипсохромный сдвиг по сравнению с положением спектра флуоресценции порфирина **1**. При этом форма спектра флуоресценции в обоих случаях остается подобной, очень слабая полоса чисто электронного перехода, которая проявляется в виде плеча на коротковолновом склоне вибронной полосы. Величина квантового выхода флуоресценции монодепротонированной формы порфирина **2** $\Phi_{\text{фл}} = 0,025$ оказалась заметно меньше по сравнению с порфирином **1** ($\Phi_{\text{фл}} = 0,038$). Причины наблюдаемых различий могут заключаться либо в уменьшении вероятности флуоресценции, либо в увеличении вероятностей безызлучательных каналов дезактивации нижнего синглетного S_1 состояния и будут исследованы дополнительно.

Эксперименты по формированию J-агрегатов монодепротонированных форм порфиринов **1** и **2** при увеличении концентрации растворов оказались безрезультатными. Порфирины находились в растворе в виде мономеров и не обнаружили никакой тенденции к образованию J-агрегированных форм при хранении в течение 400 ч. Одной из причин, которые могут препятствовать связывающим кулоновским взаимодействиям между двумя мономерами, является делокализация отрицательного заряда в макроцикле и его планарная конформация. По сравнению с дважды протонированной формой анионных порфиринов, у которой несущие положительный заряд NH-группы экспонированы в раствор благодаря значительному наклону пиррольных колец относительно средней плоскости макроцикла, это существенно увеличивает расстояние между взаимодействующими центрами, так как из-за кулоновского отталкивания π -электронных облаков взаимодействующих макроциклов

межплоскостное расстояние не может быть меньше, чем 0,34 нм [12, 13].

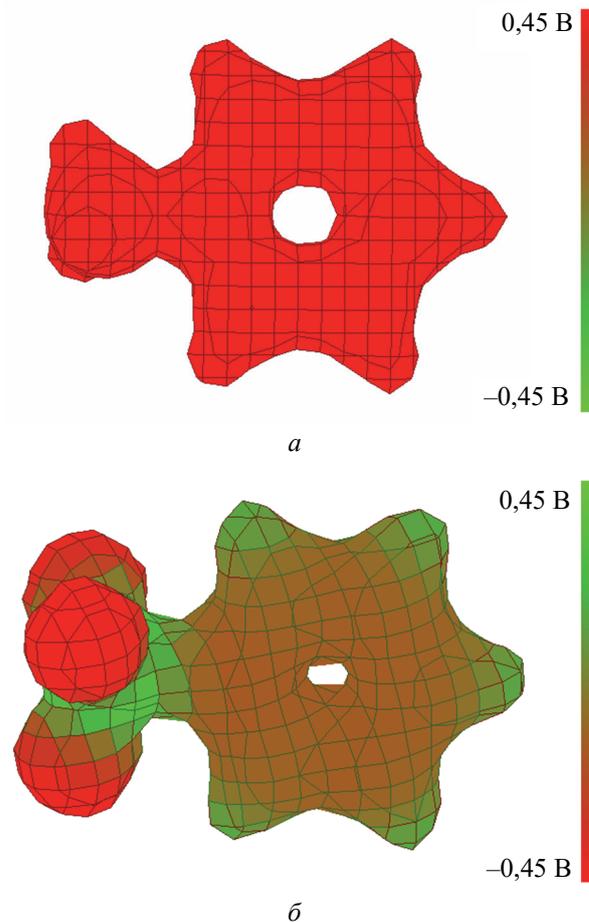


Рис. 4. Контурные графики распределения электростатического потенциала в периферических заместителях: (а) метилпиридил; (б) сульфатофенил

С другой стороны, на константу связывания будет влиять распределение электронной плотности в заместителях. С использованием квантово-химических методов (полуэмпирический метод PM3) нами рассчитано распределение электронной плотности и построены графики электростатического потенциала в метилпиридильном и сульфатофенильном заместителях (рис. 4). Оказалось, что в метилпиридильном заместителе электрический заряд делокализован по пиридиновому кольцу и весь заместитель имеет практически одинаковый положительный потенциал 0,426 В. Этим он разительно отличается от сульфатофенильного фрагмента, в котором сульфогруппа имеет локализованный отрицательный потенциал – 0,403 В, а фенильное кольцо обладает положительным потенциалом. В последнем случае формируется точечный центр для взаимодействия, а в случае метилпиридильного фрагмента такого центра нет.

Заключение. Таким образом, в работе изучены спектрально-люминесцентные характеристики монодепротонированных форм изомерных 5,10,15,20-(4-N-метилпиридил)-порфирина и 5,10,15,20-(3-N-метилпиридил)-порфирина и установлены различия в электронной коммуникации между заместителями и макроциклом, которые определяют форму и положение полос в спектрах поглощения и флуоресценции. Обнаружено, что монодепротонированные формы изученных порфиринов не образуют J-агрегатов в растворах при увеличении концентрации, и предложено объяснение причин стабильности

мономеров порфиринов в депротонированной форме.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Конвергенция 2025» (подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии», задание шифр 3.03.10 (НИР 2)), гранта Министерства образования Республики Беларусь № 20230675 (Мельнику А. Д., Шакелю А. Ю.) и гранта Президента Республики Беларусь в сфере науки на 2023 г. (Круку Н. Н.).

Список литературы

1. Крук Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ, 2019. 216 с.
2. On the aggregation of meso-substituted water-soluble porphyrins / R. F. Pasternack [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. Vol. 94, no. 13. P. 4511–4517.
3. Akins D.L., Zhu H.-R., Guo Ch. Aggregation of tetraaryl-substituted porphyrins an homogeneous solution // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, no. 13. P. 5420–5425.
4. Factors influencing self-aggregation tendencies of cationic porphyrins in aqueous solution / K. Kano [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122, no. 31. P. 7494–7502.
5. Ohno O., Kaizu Y, Kobayashi H. J-aggregate formation of water-soluble porphyrin in acidic aqueous media // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 99, no. 5. P. 4128–4139.
6. Koti A. S. R., Taneja J., Periasamy N. Control of coherence length and aggregate size in the J-aggregate of porphyrin // *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 375, no. 2. P. 171–176.
7. Формирование J-агрегатов 21-тиа-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина в водных растворах / А. Д. Мельник [и др.] // *Журн. прикл. спектр.* 2022. Т. 89, № 2. С. 177–183.
8. Role of counteranions in acid-induced aggregation of isomeric tetrapyrrolylporphyrins in organic solvents / G. de Luca [et al.] // *J. Phys. Chem.* 2005. Vol. 109, no. 15. P. 7149–7158.
9. Intramolecular interactions in the ground and excited state of tetrakis(N-methylpyridyl)porphyrins / F. J. Vergeldt [et al.] // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99, no. 13. P. 4397–4405.
10. Крук Н. Н. Флуоресцентные свойства и симметрия монодепротонированной формы 5,10,15,20-тетракис-(4-N-метилпиридил)-порфирина // *Журн. прикл. спектр.* 2006. Т. 73, № 5. С. 613–619.
11. Gouterman M., Wagniere G., Snyder L. R. Spectra of porphyrins. Part II. Four orbital model // *Journal of Molecular Spectroscopy.* 1963. Vol. 11, no. 2. P. 108–127.
12. Stone A., Fleischer E. B. The molecular and crystal structure of porphyrin diacids // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. Vol. 90, no. 11. P. 2735–2748.
13. Hunter C. A., Sanders J. K. M. The nature of π - π interactions // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. Vol. 112, no. 14. P. 5525–5534.

References

1. Kruk M. M. *Stroyeniye i opticheskiye svoystva tetrapirrol'nykh soyedineniy* [Structure and optical properties of tetrapyrrolic compounds]. Minsk, BGTU Publ., 2019. 216 p. (In Russian).
2. Pasternack R. F., Huber P. R., Boyd P., Engasser G., Francesconi L., Gibbs E., Fasella P., Cerio Venturo G., de Hinds L.C. On the aggregation of meso-substituted water-soluble porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, vol. 94, no. 13, pp. 4511–4517.
3. Akins D. L., Zhu H.-R., Guo Ch. Aggregation of tetraaryl-substituted porphyrins an homogeneous solution. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, no. 13, pp. 5420–5425.
4. Kano K., Fukuda K., Wakami H., Nishiyaby R., Pasternack R. F. Factors influencing self-aggregation tendencies of cationic porphyrins in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, vol. 122, no. 31, pp. 7494–7502.
5. Ohno O., Kaizu Y, Kobayashi H. J-aggregate formation of water-soluble porphyrin in acidic aqueous media. *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 99, no. 5, pp. 4128–4139.
6. Koti A. S. R., Taneja J., Periasamy N. Control of coherence length and aggregate size in the J-aggregate of porphyrin. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, vol. 375, no. 2, pp. 171–176.

7. Melnik A. D., Zhebit T. S., Pukhovskaya S. G., Ivanova Yu. B., Kruk M. M. Formation of J-aggregates of the 21-thia-5,10,15,20-tetra-(4-sulfonatophenyl)-porphyrin in water solutions. *Journ. Appl. Spectr.*, 2022, vol. 89, no. 2, pp. 232–237.

8. De Luca, Romeo A., Scolaro L. M. Role of conteranions in acid-induced aggregation of isomeric tetrapyridylporphyrins in organic solvents. *J. Phys. Chem.*, 2005, vol. 109, no. 15, pp. 7149–7158.

9. Vergeldt F. J., Koehorst R. B. M., van Hoek A., Schaafsma T. J. Intramolecular interactions in the ground and excited state of tetrakis(N-methylpyridyl)porphyrins. *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, no. 13, pp. 4397–4405.

10. Kruk N. N. Fluorescent properties and symmetry of the monodeprotonated form of 5,10,15,20-tetrakis-(4-N-methylpyridyl)-porphyrin. *Journ. Appl. Spectr.*, 2006, vol. 73, no. 5, pp. 686–693.

11. Gouterman M., Wagniere G., Snyder L. R. Spectra of porphyrins. Part II. Four orbital model. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1963, vol. 11, no. 2, pp. 108–127.

12. Stone A., Fleischer E. B. The molecular and crystal structure of porphyrin diacids. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, vol. 90, no. 11, pp. 2735–2748.

13. Hunter C. A., Sanders J. K. M. The nature of π - π interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, vol. 112, no. 14, pp. 5525–5534.

Информация об авторах

Шакель Антон Юрьевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a.shakel@mail.ru

Мельник Алексей Дмитриевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alex.mel.am99@gmail.com

Крук Николай Николаевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m.kruk@belstu.by

Information about the authors

Shakel Anton Yur'evich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.shakel@mail.ru

Melnik Aliaksei Dzmitrievich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alex.mel.am99@gmail.com

Kruk Mikalai Mikalaeovich – DSc (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.kruk@belstu.by

Поступила 20.11.2023