

УДК 535.37+541.65+543.4

Н. Н. Крук, А. М. Сохибова, А. Ю. Шакель

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ ПРОТОНИРОВАННОЙ И ДЕПРОТОНИРОВАННОЙ ФОРМ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а,
220006 Минск, Беларусь
m.kruk@belstu.by

Корролы представляют собой сокращенные макроциклические соединения, поскольку в по сравнению с порфиринами в макроцикле отсутствует один из C_m атомов углерода и, соответственно, два соседних пиррольных фрагмента соединены C_a-C_a связью. В макроцикле королю содержатся три пиррольных и одно пирролениновое кольцо, при этом пиррольный фрагмент донирует в π -электронную систему макроцикла на один электрон больше, чем пирролениновый, и, таким образом, компенсирует уменьшение количества π -электронов из-за отсутствия одного C_m -атома. В результате макроцикл короля содержит 26 π -электронов, поэтому правило Хюккеля удовлетворяется и молекулы королю в основном электронном состоянии являются ароматическими соединениями. Следует отметить, что в результате наличия в ядре макроцикла свободных оснований королю трех протонов, они имеют дополнительные особенности. Во-первых, стерические взаимодействия трех протонов в ядре макроцикла приводят к нарушению его планарности даже при отсутствии любых других возмущающих факторов [1]. Во-вторых, свободные основания короля всегда существуют в виде конформеров – NH-таутомеров, отличающихся расположением трех протонов в асимметричном тетрапиррольном макроцикле. Сокращение размеров ядра макроцикла и формирование непланарной конформации тетрапиррольного макроцикла приводит к существенным отличиям в кислотно-основных равновесиях свободных оснований королю, а также к значительному усилению межмолекулярных взаимодействий, поскольку иминные атомы азота в результате поворота пиррольных колец относительно средней плоскости макроцикла и пирамидализации экспонируются в раствор, и, таким образом, вероятность межмолекулярных контактов существенно увеличивается по сравнению с порфиринами [2]. Возрастание реакционной способности NH групп в свободных основаниях порфиринов с неплоским строением макроцикла привело к формулировке концепции активной NH связи, которая использовалась для объяснения особенностей кислотно-основных равновесий свободных оснований королю в растворах [3].

Свободные основания королю способны к формированию депротонированной формы в полярных апротонных растворителях [4]. В настоящей работе нами исследованы кислотно-основные равновесия свободного основания 2,3,7,8,12,13,17,18-октаалкил-короля (далее – H_3OAlkK) в диметилформамиде (ДМФА) при добавлении кислоты (H_2SO_4) либо основания (ДБУ – 1,8-диазабикло[5.4.0]ундец-7-ен) и влияние строения сольватной оболочки на спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики его протонированной и депротонированной форм. Основные результаты измерений суммированы в нижеприведенной таблице.

Таблица. Спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики H_3OAlkK и его протонированной и депротонированной форм в ДМФА (для H_3OAlkK числитель и знаменатель содержат характеристики T1/T2 таутомеров).

Форма	Раствор	V_x/V_y , нм	$\text{Q}_x(0,0)/$ $\text{Q}_y(0,0)$, нм	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$, нм	$\Phi_{\text{фл}} \cdot 10^2$
H_3OAlkK	ДМФА	410/398	612/593	617/598	14,2
H_2OAlkK^-	ДМФА+ДБУ	425/417	595/577	604	32,0
H_2OAlkK^-	ДМФА+ H_2SO_4 +ДБУ	424/417	595/577	602	25,0
H_4OAlkK^+	ДМФА+ H_2SO_4	417 плечо/411	604/581	623	3,5
H_4OAlkK^+	ДМФА+ДБУ+ H_2SO_4	417 плечо/411	604/581	625	4,4

Анализ представленных результатов показывает, что при циклических кислотно-основных превращениях под воздействием кислот либо оснований формируются протонированная либо депротонированная формы, спектры поглощения которых не зависят от того, каким образом эти формы были получены. Однако в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии отмечаются сдвиги полос в спектрах флуоресценции, указывающие на то, что в сольватной оболочке депротонированных молекул содержатся кислоты (анионы кислотных остатков), а в сольватной оболочке протонированных молекул содержатся слабо связанные молекулы ДБУ. Результаты измерения квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ показывают, что его величина существенно зависит от строения сольватной оболочки. Формирование депротонированной формы H_2OAlkK^- сопровождается планаризацией макроцикла и, следовательно, уменьшением вероятности безызлучательных внутримолекулярных переходов, приводящей к росту величины $\Phi_{\text{фл}}$ до 0,32 по сравнению со свободным основанием ($\Phi_{\text{фл}} = 0,142$). Однако, наличие анионов SO_4^- в сольватной оболочке депротонированной формы приводит к тушению флуоресценции из-за усиления спин-орбитального взаимодействия (эффект внешнего тяжелого атома) и величина $\Phi_{\text{фл}}$ снижается до 0,25. Включение молекул ДБУ в сольватную оболочку протонированной формы H_4OAlkK^+ , напротив, приводит к возрастанию величины квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ до 0,044. Предполагается, что в данном случае молекулы ДБУ образуют слабые водородные связи с NH группами пиррольных колец, что препятствует вовлечению валентных NH колебаний в процессы безызлучательной внутримолекулярной дезактивации S_1 состояний.

- [1] Kruk M. M. Molecular structure and conformation of free base corroles / M.M. Kruk, D.V. Klenitsky, W. Maes // *Macroheterocycles*. – 2019. – Vol. 12. – P. 58 – 67.
- [2] Senge M. O. Conformational control of cofactors in nature – the influence of protein-induced macrocycle distortion on the biological function of tetrapyrroles / M. O. Senge, S. A. MacGovan, J. O'Brien // *Chem. Commun.* – 2015. – Vol. 51. – P. 17031–17063.
- [3] Березин Д. Б., Каримов Д. Р., Кустов А. В. Корролы и их производные: синтез, свойства, перспективы практического применения. Москва: ЛЕНАНД – 2018. 304 с.
- [4] Крук Н. Н. Сольватохромия свободных оснований корролов / Н. Н. Крук // *Журн. прикл. спектр.* – 2022. – Т. 89. – С. 455 – 462.