

УДК 535.37+539.19

Е.С. Люлькович¹, С.Г. Пуховская², Ю.Б. Иванова³, А.Б. Крылов¹,
А.С. Семейкин², Н.Н. Крук^{1*}**АТРОПОИЗОМЕРИЯ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС-(3-N-МЕТИЛПИРИДИЛ)-
ПОРФИРИНА**¹ *Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а,
220006 Минск, Беларусь**krukmiakai@yahoo.com: lisa.lulkovich@gmail.com*² *Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр-т Ф. Энгельса, 7, 153000 Иваново, Российская Федерация
svetlana.puhovskaya@mail.ru: semeikin@iisuci.ru*³ *Институт химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук,
ул. Академическая, 1, 153045 Иваново, Российская Федерация
jjiv@yandex.ru*

В основе научного подхода к разработке материалов нового поколения с заданными физико-химическими свойствами и возможностью управления ими лежит глубокое понимание механизмов взаимосвязи “структура-свойство” между строением вещества и его определенными характеристиками [1]. Мощный импульс изучению данной взаимосвязи в тетрапиррольных соединениях в начале 90-х гг. прошлого века придала концепция формирования неплоских конформеров и молекулярной подвижности тетрапиррольного макроцикла [2-3], который до этого как правило рассматривался как статичная планарная система в силу ароматичности его π -сопряженной электронной системы. Вместе с тем, даже если собственно тетрапиррольный хромофор не обнаруживает конформационную динамику, его периферические заместители, которые не вовлечены непосредственно в формирование оптических переходов, могут существенно влиять на его спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики.

Молекулы *орто*-, *мета*- и *пара*-метилзамещенного производных 5,10,15,20-тетрапиридилпорфирина обладают выраженным фотоситотоксическим эффектом и активно исследуются с целью дальнейшего применения для инактивации бактерий и вирусов [4]. Для литературных данных по спектрально-люминесцентным характеристикам свободного основания *мета*-метилзамещенного производного 5,10,15,20-тетрапиридилпорфирина (далее в тексте – $H_2T(3-N-M\text{Пир})\text{П}$) характерен большой разброс измеренных положений максимумов полос поглощения и люминесценции, и их относительных интенсивностей, в отличие от таковых для *орто*- и *пара*-метилзамещенных производных, изучавшихся в тех же работах [5,6]. Нами было предположено, что наиболее вероятной причиной этого является гетерогенность растворов, обусловленная формированием нескольких нестационарных атропоизомеров, различающихся положением метильной группы относительно средней плоскости макроцикла порфирина. С целью проверки гипотезы в настоящей работе детально изучены спектральные характеристики молекул $H_2T(3-N-M\text{Пир})\text{П}$ в водном растворе с использованием методов абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. В результате исследования впервые установлено, что явление атропоизомерии

свойственно всем 5,10,15,20-тетраарилпорфиринам, арильные фрагменты которых имеют асимметрию относительно оси, проходящей через связь C_m-C_1 , вне зависимости от наличия стерических взаимодействий с тетрапиррольным макроциклом.

Обнаружена и изучена временная эволюция электронных спектров поглощения 5,10,15,20-тетра-(3-N-метилпиридил)-порфирина, обусловленная наличием нескольких атропизомеров в растворе и отражающая процесс установления их равновесного распределения. Впервые описаны нестационарные атропизомеры, поскольку у *мета*-замещённых арильных фрагментов отсутствуют стерические препятствия для вращения.

Полученные результаты представляют значительный интерес при создании на базе арилзамещённых порфиринов супрамолекулярных систем с заданными спектрально-люминесцентными свойствами и разработке способов управления этими свойствами. Следует отметить, что результаты существенны и для применения арилзамещённых тетрапиррольных фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии.

С точки зрения молекулярной электроники исследованное соединение представляет собой прототип оптического молекулярного логического элемента, в котором ориентация каждого из арильных фрагментов может быть рассмотрена как логический «0» или «1». Соответственно, имея возможность стабилизировать определенное положение каждого из арильных заместителей молекулы, можно выполнять с помощью такого элемента логические операции и/либо хранение 4-х битной строки данных.

- [1] Steed, J. W. Supramolecular chemistry. J. W. Steed, J. L. Atwood / John Wiley & Sons, Ltd, Chichester. – 2000. – P. 480.
- [2] Senge, M. O. The conformation flexibility of tetrapyrroles - current model studies and photobiological relevance / M. O. Senge // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. – 1992. – Vol. 16, №1. – P. 3-36.
- [3] Shelnut, J. A. Nonplanar porphyrins and their significance in proteins / J. A. Shelnut [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 1998. – Vol. 27, №1. – P. 31-41.
- [4] Angeli, N. G. Meso-substituted cationic porphyrins of biological interest. Photophysical and physicochemical properties in solution and bound to liposomes / N. G. Angeli, M. G. Lagorio, E. A. San Roman, L. E. Dicio // Photochem. and Photobiol. – 2000. – Vol. 72, № 1. – P. 49-56.
- [5] Vergeldt, F. J. Intramolecular interactions in the ground and excited states of tetrakis(N-methylpyridyl)porphyrins / F. J. Vergeldt [et al.] // J. Phys. Chem. – 1995. – Vol. 99, №13. – P. 4397-4405.
- [6] Kalyanasundaram, K. Photochemistry of water-soluble porphyrins: comparative study of isomeric tetrapyrrolyl- tetrakis(N-methylpyridiniumyl) porphyrins / K. Kalyanasundaram // J. Phys. Chem. – 1984. – Vol. 23, № 16. – P. 2453-2459.