

Е. С. Люлькович¹, С. Г. Пуховская², Ю. Б. Иванова³, А. С. Семейкин², Н. Н. Крук¹

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Российская Федерация

³Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Российская Федерация

АТРОПОИЗОМЕРИЯ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС-(3-*N*-МЕТИЛПИРИДИЛ)-ПОРФИРИНА

(Представлено академиком С. В. Гапоненко)

Аннотация. Исследованы спектральные характеристики 5,10,15,20-тетра-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина в водном растворе и обнаружена временная эволюция спектров поглощения. Установлено, что причиной спектральной эволюции является гетерогенность раствора, обусловленная наличием нескольких атропоизомеров, различающихся положением пиридинных групп относительно средней плоскости тетрапиррольного макроцикла молекулы порфирина благодаря свободному вращению заместителей вокруг связи C_m-C_1 . Показано, что наблюдаемые спектральные превращения отражают перераспределение концентраций атропоизомеров в ходе установления равновесного распределения, которое завершается примерно через 300 ч после приготовления раствора при температуре 290 ± 2 К. Предложено, что явление атропоизомерии следует считать присущим всем 5,10,15,20-тетраарилпорфиринам с асимметричным относительно проходящей через связь C_m-C_1 оси замещением арильных групп. Обсуждены возможности практического использования данного явления.

Ключевые слова: порфирины, спектры поглощения, молекулярная структура, атропоизомерия, конформеры

Для цитирования: Атропоизомерия 5,10,15,20-тетракис-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина / Е. С. Люлькович [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 5. – С. 56–65.

Lizaveta S. Liulkovich¹, Svetlana G. Pukhovskaya², Yulia B. Ivanova³, Alexandr S. Semeikin², Mikalai M. Kruk¹

¹Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

²Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation

³G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russian Federation

ATROPOISOMERIZATION OF 5,10,15,20-TETRAKIS-(3-*N*-METHYLPYRIDYL)-PORPHYRIN

(Communicated by Academician Sergey V. Gaponenko)

Abstract. The spectral properties of the 5,10,15,20-tetrakis-(3-*N*-methylpyridyl)-porphyrin were studied in the water solution and the temporal evolution of absorption spectra was revealed. The origin of the spectral changes was found to be due to the solution heterogeneity which is based on the coexistence of atropoisomers. These atropoisomers differ in their pyridyl groups, positioning relative to the mean plane of the tetrapyrrolic macrocycle due to an unrestricted rotation of substituents around the C_m-C_1 bond. The observed spectral changes are shown to reflect the redistribution of the atropoisomer concentrations after establishing the equilibrium distribution that is over approximately within 300 hours after the preparation of a solution at a temperature of 290 ± 2 K. The atropoisomerization is suggested to be the inherent property of all 5,10,15,20-tetraarylporphyrins with an asymmetric substitution of aryl groups with respect to the axis passing through the C_m-C_1 bond. The prospects for the practical applications of the revealed phenomenon are discussed.

Keywords: porphyrins, absorption spectra, molecular structure, atropoisomerization, conformers

For citation: Liulkovich L. S., Pukhovskaya S. G., Ivanova Yu. B., Semeikin A. S., Kruk M. M. Atropoisomerization of 5,10,15,20-tetrakis-(3-*N*-methylpyridyl)-porphyrin. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 5, pp. 56–65 (in Russian).

Введение. 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]. И если в работах середины прошлого века эта взаимосвязь трактовалась как простое соотнесение тех или иных характеристик молекулы с ее химической формулой, то на рубеже тысячелетия эти характеристики анализировались уже с учетом молекулярной конформации системы, взаимного пространственного расположения отдельных фраг-

ментов молекулы и динамики их взаимного движения, которые формируются в том числе в результате кратковременных аperiодических внешних воздействий на систему, например, таких как фотовозбуждение либо температурный скачок. Одним из наиболее ярких примеров установления взаимосвязи «структура–свойство» является выявление механизма внутримолекулярного переноса электрона и формирования канала излучательной дезактивации с большим сдвигом Стокса в органических молекулярных роторах [2].

Мощный импульс изучению взаимосвязи «структура–свойство» в тетрапиррольных соединениях придала в начале 1990-х годов концепция формирования неплоских конформеров и молекулярной подвижности тетрапиррольного макроцикла [3; 4], 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. Так, незамещенные арильные фрагменты, присоединенные в *мезо*-положениях тетрапиррольного макроцикла, могут свободно вращаться вокруг одиночной связи C_m-C_1 . Однако если они имеют заместители в *орто*-положении, то вращение арильных фрагментов исключается из-за стерических препятствий, что приводит к совокупности структурных и функциональных последствий для тетрапиррольного хромофора, получившей название *орто*-эффекта [5], проявления которого существенно возрастают, если макроцикл также замещен (объемными) заместителями в C_b положениях пиррольных колец. *Орто*-эффект приводит к формированию жесткой молекулярной структуры, и, если *орто*-заместитель один, либо арильный фрагмент дополнительно замещен в одном из *мета*-положений, то уже на стадии синтеза формируются стабильные атропоизомеры, обладающие различающимися молекулярной структурой и физико-химическими характеристиками из-за асимметрии стерических взаимодействий и электронной коммуникации. Для арильных фрагментов, замещенных в *мета*- и *пара*-положениях, стерические взаимодействия исключены, а электронная коммуникация с макроциклом рассматривалась как усредненная по всем возможным двугранным углам между плоскостями макроцикла и арильных групп, и как следствие, было принято считать, что атропоизомерия этим производным не свойственна.

Молекулы *орто*-, *мета*- и *пара*-метилзамещенного производных 5,10,15,20-тетрапирридилпорфирина обладают выраженным фотоцитотоксическим эффектом и активно исследуются с целью дальнейшего применения для инактивации бактерий и вирусов [6]. Для литературных данных по спектрально-люминесцентным характеристикам свободного основания *мета*-метилзамещенного производного 5,10,15,20-тетрапирридилпорфирина (далее в тексте – $H_2T(3-N-M\text{Пир})P$) характерен большой разброс измеренных положений максимумов полос поглощения и люминесценции, и их относительных интенсивностей, в отличие таковых для *орто*- и *пара*-метилзамещенных производных, изучавшихся в [7; 8]. 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 $H_2T(3-N-M\text{Пир})P$ 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.

Материалы и методы исследования. В качестве объекта исследования использовался тетраидид свободного основания 5,10,15,20-тетра-(3-*N*-метилпирридил)-порфирина (рис. 1), синтезированный по предложенной ранее методике [9].

Электронные спектры поглощения, спектры флуоресценции и спектры возбуждения флуоресценции регистрировали на спектрофотометре CM2203 фирмы «Солар». Все эксперименты выполнены в стандартных кварцевых кюветках 1×1 см с тефлоновой пробкой. Образец поддерживался при заданной температуре в термостатируемом кюветном отделении спектрометра.

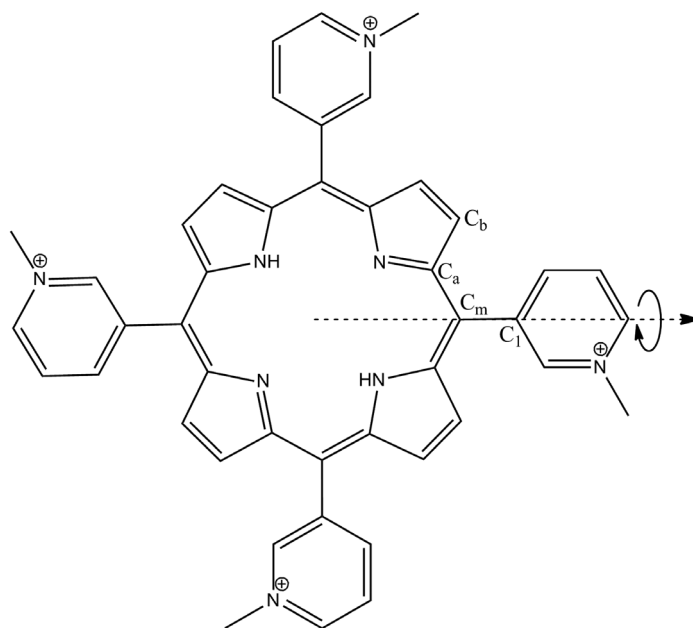


Рис. 1. Молекулярная структура свободного основания 5,10,15,20-тетра-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина. Противоионы не показаны

Fig. 1. Molecular structure of the 5,10,15,20-tetrakis-(3-*N*-methylpyridyl)-porphyrin free base. The counter ions are not shown

Результаты и их обсуждение. Электронные спектры поглощения $H_2T(3-N-MПир)P$ в водном растворе, измеренные через определенные промежутки времени в течение нескольких часов после его приготовления, обнаруживают временную эволюцию (рис. 2). Наблюдаемые спектральные изменения, как было показано в [10], не связаны с химическим превращением исследуемых

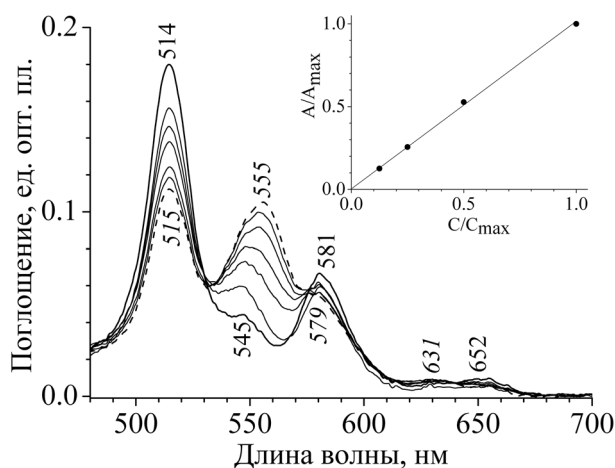


Рис. 2. Электронные спектры поглощения $H_2T(3-N-MПир)P$ в водном растворе. Исходный спектр – жирная линия (максимумы обозначены прямым шрифтом); спектр, снятый через 350 ч после приготовления, – штриховая линия (максимумы обозначены наклонным шрифтом). На вставке дана зависимость поглощения при 514 нм от концентрации ($C_{max} = 5 \cdot 10^{-5} M$)

Fig. 2. Electronic absorption spectra of $H_2T(3-N-MPyr)P$ in water solution. Initial spectrum shown with solid line (maxima denoted with regular type); the spectrum taken at 350 hours after solution preparation shown with dashed line (maxima denoted with italic type). Inset shows the concentration dependence of absorbance at 514 nm ($C_{max} = 5 \cdot 10^{-5} M$)

молекул и носят обратимый характер. Так, увеличение либо уменьшение температуры приводит к изменению формы полос в спектрах поглощения, причем эти изменения не объясняются простой зависимостью объема раствора от температуры, а характеризуются уменьшением поглощения одних полос и появлением (увеличением поглощения) других. Очевидно, что исследуемый раствор является гетерогенным, и наблюдаемые спектральные изменения обусловлены перераспределением концентраций отдельных компонентов. В многочисленных работах отмечается склонность водорастворимых порфиринов к формированию димеров сэндвичеобразной структуры (см., напр., [11]), однако в рассматриваемом случае агрегация молекул порфирина исключается. Такое заключение сделано на основании: а) отличия картины наблюдаемых спектральных сдвигов от таковой, характерной для формирования димеров; б) отсутствия изобестических точек в электронных спектрах поглощения, которые должны обязательно присутствовать при мономер-димерном равновесии в растворе, которое может быть смещено, в том числе и изменением температуры

раствора; в) сохранения линейной зависимости поглощения от концентрации свежеприготовленного раствора в диапазоне рабочих концентраций образцов (рис. 2, вставка).

Отсутствие изобестических точек в электронных спектрах поглощения в ходе временной эволюции однозначно указывает на то, что в растворе одновременно есть не менее трех различных поглощающих центров. Причем эти центры должны быть однотипными, поскольку общий вид электронного спектра поглощения в ходе временной эволюции не изменяется: как свежеприготовленный раствор, так и раствор спустя 325–350 ч после приготовления характеризуются четырехполосными спектрами поглощения в видимой области, которые характерны для молекул свободных оснований. Поэтому наличие протонированных либо депротонированных в ядре тетрапиррольного макроцикла производных исключается, поскольку из-за изменения симметрии молекулы (при присоединении либо диссоциации протона(ов)) они характеризуются принципиально отличающимися электронными спектрами поглощения [7]. Следовательно, данные поглощающие центры по всей видимости представляют собой конформеры свободного основания $H_2T(3-N-MПир)П$.

Молекула $H_2T(3-N-MПир)П$, как было указано выше, характеризуется отсутствием стерических взаимодействий между тетрапиррольным макроциклом и периферическими заместителями, поэтому формирование конформерных макроциклических структур, обусловленных лишь сольватационными эффектами, является маловероятным. В то же время возможность вращения пиридинных заместителей вокруг связи C_m-C_1 позволяет метилированному атому азота пиридила располагаться либо с одной, либо с другой стороны плоскости тетрапиррольного макроцикла. Различное взаимное расположение четырех периферических заместителей относительно плоскости тетрапиррольного макроцикла приводит к формированию четырех атропоизомеров. Если обозначить заместитель с атомом азота «над плоскостью макроцикла» как **A**, а заместитель с атомом азота «под плоскостью макроцикла» как **B**, то формируются атропоизомеры **AAAA**, **AAAB**, **AABB** и **ABAB** типов, статистические веса которых будут относиться как 1 : 4 : 2 : 1 [12]. Особенностью данных атропоизомеров по сравнению с атропоизомерами *орто*-арилзамещенных производных является их лабильность из-за отсутствия стерических препятствий со стороны макроцикла. С точки зрения формирования электронных спектров поглощения лабильность конформеров не вносит никаких ограничений на регистрацию индивидуальных характеристик атропоизомеров. Действительно, согласно принципу Франка–Кондона, переход с поглощением кванта света произойдет существенно быстрее, чем молекулярная конформация молекулы изменится в результате вращения арильных фрагментов, время вращательной релаксации которых составляет $\sim 10^{-10}$ с. Для регистрации индивидуальных спектров поглощения атропоизомеров существенным является механизм влияния ориентации арильного фрагмента на дипольные моменты переходов тетрапиррольного макроцикла. Наиболее вероятно, что при таком взаимодействии в результате влияния суммарного дипольного момента периферических заместителей на дипольный момент порфирина, лежащий для невозмущенного макроцикла в его плоскости, «возмущенный» дипольный момент отклоняется от исходного направления вдоль оси, проходящей через атомы азота противоположных пиррольных (пирролениновых) колец. При этом, в зависимости от типа определенного атропоизомера, «возмущенный» дипольный момент может остаться либо в плоскости *XU* тетрапиррольного макроцикла, либо приобрести составляющую вдоль оси *Z*, как в случае непланарных порфиринов с высокой степенью искажения, у которых был обнаружен «ортогональный» дипольный момент [13]. Как правило, арильные фрагменты не вовлечены непосредственно в формирование электронных переходов, поэтому оказываемое ими возмущающее действие не должно быть велико. Так, для индивидуальных спектров поглощения стабильных атропоизомеров свободных оснований *орто*, *орто'*-дихлор-*мета*-фенилзамещенных порфиринов размах положений максимума длинноволнового $Q_y(0,0)$ -перехода (полоса I) составляет от 3 до 9 нм, при этом величины коэффициента экстинкции полосы различаются почти на порядок [14]. Для $Q_x(1,0)$ -перехода, характеризующегося наиболее интенсивной полосой в видимой области спектра (полоса IV), размах положений максимума составляет 1 нм, а величины коэффициента экстинкции различаются чуть более чем в 2 раза. В исследуемом нами случае (рис. 2) наблюдаемые в ходе временной эволюции спектральные

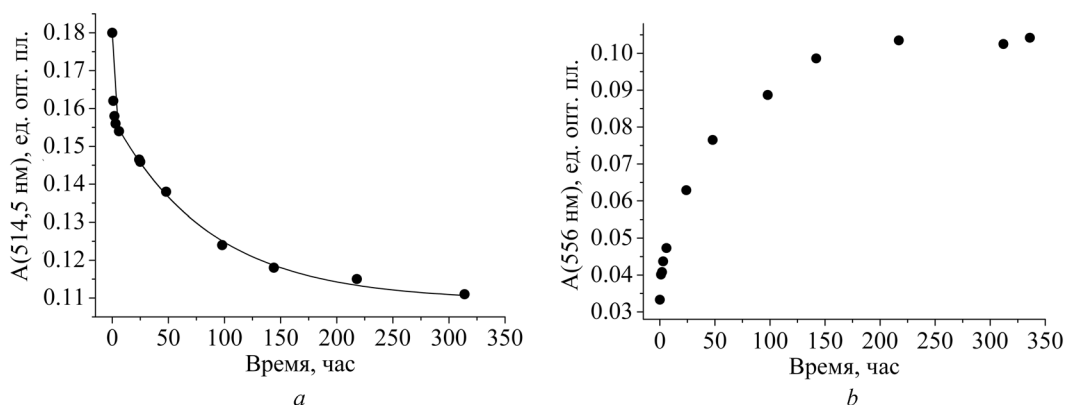


Рис. 3. Кинетика изменения поглощения H₂T(3-N-MПир)П в водном растворе: при 514 нм (а), линией показана теоретическая кривая; при 556 нм (б)

Fig. 3. Kinetics of the absorbance changes of H₂T(3-N-MPy)P in water solution: at 514 nm (a), line represents the theoretical curve; at 556 nm (b)

сдвиги также составляет несколько нм, а величина коэффициента экстинкции в области полос II, III и IV изменяется в несколько раз.

Временная эволюция электронных спектров поглощения отражает процесс установления равновесия между атропоизомерами в растворе. Исходный спектр поглощения, измеренный сразу после приготовления раствора, обусловлен (главным образом) поглощением одного атропоизомера. На это указывает отсутствие зависимости спектра флуоресценции раствора от длины волны возбуждения. Однако, уже через 1 ч после приготовления такая зависимость обнаруживается, что свидетельствует о формировании в наблюдаемом количестве другого(их) атропоизомера(ов). Нами детально исследована динамика спектральных изменений в растворе, находящемся при температуре 290 ± 2 К, во временном диапазоне до 1600 ч после приготовления. Кинетика спектральных изменений анализировалась в области полосы IV исходного атропоизомера при 514 нм, где поглощение уменьшается со временем и в области полосы III для равновесной смеси атропоизомеров при 556 нм, где поглощение растет с течением времени (рис. 3). К 350 ч после приготовления раствора спектральные изменения прекращаются, обе кинетики выходят на постоянный уровень, поэтому временной интервал от 350 до 1600 ч не показан. Следует отметить, что измеренные кинетики спектральных превращений хорошо аппроксимируются двухэкспоненциальной функцией (коэффициент парной корреляции $R^2 = 0,998$) с одинаковыми в пределах погрешности характеристическими временами 0,7 и 72 ч. В то же время веса данных компонентов для двух кинетик отличаются, что отражает различное поглощение смеси атропоизомеров при 514 и 556 нм.

Вероятности формирования атропоизомеров 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов в растворе, как показывают результаты экспериментальных исследований [12; 14], несколько отличаются от статистического равновесного распределения, хотя в целом их соотношение сохраняет тенденцию статистического распределения. Отличия вызваны, по-видимому, различием в величинах энергии сольватации атропоизомеров. Формирование сольватной оболочки ионизированных периферических заместителей в водном растворе обеспечивает молекуле порфирина в целом гидрофильные свойства, поскольку собственно тетрапиррольный макроцикл является гидрофобным. Структура и объем сольватной оболочки пиридинных заместителей способны существенно изменить их скорости вращения. Поэтому можно полагать, что сольватация определенно является фактором стабилизации структуры атропоизомера, и соответственно, способствует возможности регистрации индивидуальных характеристик атропоизомеров.

Переходя к анализу кинетики спектральных изменений, сопутствующих установлению равновесия между атропоизомерами, необходимо отметить, что спектр поглощения свежеприготовленного раствора определяется одним статистически наиболее вероятным атропоизомером ААВ типа. Естественно предположить, что конформером, который формируется с характерными

стическим временем 0,7 ч, будет атропоизомер **AABV** типа. Хотя формирование этого атропоизомера сопряжено с «переворотом» одного пиридинного заместителя, равно как и у атропоизомеров **AAAA** и **ABAB** типов, существует две возможности для его формирования: «перевернуться» из положения **A** в **B** может любой из двух соседних с **B** пиридинных фрагментов, и в результате будет сформирован атропоизомер **AABV** типа. В то же время как при переходе **AAAB** → **ABAB**, так и при переходе **AAAB** → **AAAA** существует единственная возможность «переворота» пиридинного заместителя. В этих случаях скорости атропоизомеризации должны быть меньше и одинаковыми между собой из статистических соображений. Влияние эффектов сольватации может дифференцировать скорости атропоизомеризации **AAAB** → **ABAB** и **AAAB** → **AAAA**, однако, различия не должны быть велики. Поэтому предположено, что второй компонент в кинетике изменения поглощения с характеристическим временем 72 ч обусловлен формированием атропоизомеров **AAAA** и **ABAB** типов. Таким образом, при установлении равновесного распределения в растворе вначале формируются атропоизомеры **AABV** типа, а затем атропоизомеры **AAAA** и **ABAB** типов. Существенное различие характеристических времен формирования вышеупомянутых атропоизомеров значительно облегчает выявление их индивидуальных спектральных характеристик, поскольку за время формирования атропоизомера **AABV** типа (~3 ч) изменением концентрации (т. е. формированием) атропоизомеров **AAAA** и **ABAB** типов можно пренебречь.

Таким образом, спектр поглощения атропоизомера **AABV** типа можно получить путем вычитания умноженного на весовой коэффициент исходного спектра поглощения атропоизомера **AAAB** типа из спектра поглощения, измеренного через 3 ч после приготовления раствора и представляющего собой суперпозицию спектров поглощения атропоизомеров **AAAB** и **AABV** типа. Величина весового коэффициента была определена как 0,25 и оказалась равной доле атропоизомера **AABV** типа в статистической равновесной смеси. Следует отметить, что варьирование весового коэффициента в пределах $\pm 0,05$ очень слабо влияло на положение и форму полос в рассчитанном спектре поглощения атропоизомера **AABV** типа. Анализ характера спектральных изменений в течение первых часов после приготовления раствора (рис. 2) позволяет заключить, что по сравнению с исходным атропоизомером **AAAB** типа атропоизомер **AABV** типа обладает большим поглощением в области 545 нм и меньшим в области 514 нм. Рассчитанный спектр поглощения атропоизомера **AABV** типа (рис. 4, *a*, штриховая линия) действительно характеризуется интенсивной полосой поглощения с максимумом при 545 нм и слабыми полосами с максимумами при 517 и 582 нм. Положение максимума длинноволнового электронного перехода из-за слабости поглощения в этой области спектра установить непосредственно не представляется возможным. Однако на основании положений четырехорбитальной модели Гоутермана, которые указывают, что энергетический интервал между электронным и вибронным перехода-

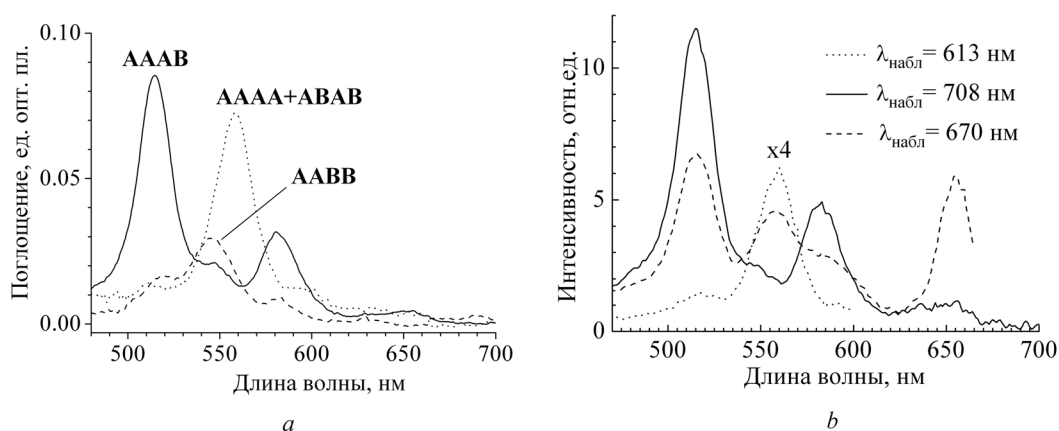


Рис. 4. Индивидуальные спектры поглощения атропоизомеров $H_2T(3-N-MPy)P$ в равновесном растворе (*a*); спектры возбуждения флуоресценции $H_2T(3-N-MPy)P$ в равновесном растворе (*b*)

Fig. 4. Individual absorption spectra of the $H_2T(3-N-MPy)P$ atropoisomers in the equilibrium solution (*a*); spectra of fluorescence excitation of the $H_2T(3-N-MPy)P$ in the equilibrium solution (*b*)

ми одинаков для обоих нижних синглетных состояний, положение максимума длинноволнового $Q_y(0,0)$ -перехода оценено нами как ~ 630 нм.

Аналогично, суммарный спектр поглощения атропоизомеров **АААА** и **АВАВ** типов получается путем вычитания умноженного на весовой коэффициент исходного спектра поглощения атропоизомера **АААВ** типа и рассчитанного спектра поглощения атропоизомера **ААВВ** типа из спектра поглощения, измеренного после установления равновесия в растворе (350 ч). Весовой коэффициент в этом случае принят равным доле атропоизомера **АААВ** типа в статистической равновесной смеси, т. е. 0,5. Как и в предыдущем случае, небольшие изменения весового коэффициента практически не влияли на форму полос рассчитанного спектра поглощения смеси атропоизомеров **АААА** и **АВАВ** типов. Рост поглощения в области 540–570 нм в ходе установления равновесия в растворе (рис. 2) обусловлен большей величиной коэффициента экстинкции полос поглощения атропоизомеров **АААА** и **АВАВ** типов по сравнению с таковым для полос поглощения атропоизомеров **АААВ** и **ААВВ** типов. Увеличение концентрации атропоизомеров **АААА** и **АВАВ** типов приводит к постепенному смещению максимума полосы поглощения раствора от 545 к 555 нм (рис. 2). Однако максимум полосы в суммарном спектре поглощения атропоизомеров **АААА** и **АВАВ** типов находится при 558 нм (рис. 4, а, пунктирная линия). Асимметричная форма и существенно бóльшая полуширина этой полосы по сравнению с формой и полушириной любой из полос в исходном спектре, указывает, что контур сформирован несколькими перекрывающимися полосами. В спектре также наблюдаются слабые полосы поглощения с максимумами при 513 и 601 нм. В области 600–650 нм наблюдается слабое поглощение, однако ввиду малости коэффициента экстинкции трудно сделать однозначное заключение о положении максимумов перекрывающихся полос поглощения.

Молекула $H_2T(3-N-M\Pi\rho)II$ флуоресцирует, поэтому анализ спектров возбуждения флуоресценции предоставляет возможность получить дополнительные данные для идентификации электронных спектров поглощения отдельных атропоизомеров. Действительно, спектры флуоресценции $H_2T(3-N-M\Pi\rho)II$, измеренные при возбуждении на одних и тех же длинах волн в ходе установления равновесного распределения, также испытывали временную эволюцию (не показано). По мере увеличения концентрации атропоизомеров **ААВВ**, **АААА** и **АВАВ** типов в суммарном спектре флуоресценции раствора появляются новые спектральные полосы. Фото-возбуждение при 514 нм свежеприготовленного раствора позволяет получить спектр флуоресценции исходного атропоизомера **АААВ** типа. Соответственно, при регистрации флуоресценции в области максимума его вибронной полосы (708 нм) измеряется спектр возбуждения флуоресценции атропоизомера **АААВ** типа, который прекрасно согласуется с его спектром поглощения (рис. 4). Кроме того, на основании данного наблюдения можно заключить, что спектры флуоресценции остальных атропоизомеров характеризуются незначительной интенсивностью, либо какие то из них вообще сдвинуты гипсохромно относительно спектра флуоресценции атропоизомера **АААВ**.

Поэтому спектры возбуждения флуоресценции $H_2T(3-N-M\Pi\rho)II$, измеренные при регистрации флуоресценции на различных длинах волн в спектральном диапазоне от 615 до 700 нм, обусловлены свечением нескольких атропоизомеров. Это хорошо видно на рис. 4, на котором спектр возбуждения флуоресценции при регистрации на длине волны 670 нм содержит полосы, идентифицированные ранее для разных атропоизомеров. Данный спектр примечателен тем, что полоса длинноволнового электронного перехода имеет интенсивность, сравнимую с другими полосами в видимой области спектра. В то же время в стационарных спектрах поглощения такая особенность не наблюдалась (рис. 2). Это обстоятельство указывает на то, что регистрируемое испускание обусловлено флуоресценцией атропоизомера (смеси атропоизомеров), который (один из которых) до момента испускания претерпел конформационную перестройку. В пользу такой интерпретации свидетельствует тот факт, что при фотовозбуждении на определенных длинах волн (например, 554 и 650 нм) правило Степанова о зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции не выполняется. Отношение интенсивностей полос электронного и вибронного переходов в спектре флуоресценции больше единицы, в то время как в спектре поглощения наблюдается обратное соотношение. Меньшая за единицу величина отношения $Q_x(0,0) / Q_x(1,0)$

в спектре поглощения подразумевает, что потенциальные поверхности основного S_0 и возбужденного S_1 состояний смещены относительно друг друга. Величина отношения $Q_x(0,0) / Q_x(0,1)$ в спектре флуоресценции большая за единицу, по нашему мнению, обусловлена конформационными перестройками молекулы порфирина, происходящими за время жизни возбужденного состояния, которые приводят к уменьшению смещения потенциальной поверхности S_1 -состояния относительно потенциальной поверхности основного S_0 -состояния, в результате чего молекулярные конформации этих состояний для данного атропоизомера оказываются близкими.

Спектр возбуждения флуоресценции при регистрации на длине волны 613 нм, соответствующей самому коротковолновому максимуму в суммарном спектре флуоресценции $H_2T(3-N\text{-МПир})П$, практически совпадает с рассчитанным суммарным спектром поглощения атропоизомеров **АААА** и **АВАВ**. Таким образом, деконволюция спектров поглощения раствора $H_2T(3-N\text{-МПир})П$ на индивидуальные спектры поглощения атропоизомеров и измерение спектров возбуждения флуоресценции дают взаимно согласованные результаты.

Заключение. Обнаружена и изучена временная эволюция электронных спектров поглощения 5,10,15,20-тетра-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина, обусловленная наличием нескольких атропоизомеров в растворе и отражающая процесс установления их равновесного распределения. Впервые описаны нестационарные атропоизомеры, поскольку для *мета*-замещенных арильных фрагментов отсутствуют стерические препятствия для вращения. Впервые обосновано, что явление атропоизомерии свойственно всем производным 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов, у которых арильные фрагменты асимметричны относительно оси, проходящей через связь C_m-C_1 , вне зависимости от наличия стерических взаимодействий с тетрапиррольным макроциклом.

Полученные результаты представляют значительный интерес при создании на базе арилзамещенных порфиринов супрамолекулярных систем с заданными спектрально-люминесцентными свойствами и разработке способов управления этими свойствами.

Результаты существенны для применения арилзамещенных тетрапиррольных фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии: поскольку эффективность фотовозбуждения определяется величиной коэффициента экстинкции длинноволновой полосы поглощения, то стабилизация у локализованных в опухоли сенсibilизаторов атропоизомеров с большим коэффициентом экстинкции приведет к усилению фотодинамического эффекта. Возможно, что высокая фотодинамическая активность созданного на базе 5,10,15,20-тетра-(3-*N*-гидроксифенил)-гидропорфирина препарата обусловлена в некоторой степени атропоизомеризацией в опухолевых тканях, приводящей к росту поглощения длинноволновой полосы, так как в исходном растворе для инъециций коэффициент экстинкции сенсibilизатора сравнительно небольшой [15].

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-битной строки данных.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Конвергенция 2020» (подпрограмма «Объединение», задание 3.3). Авторы благодарят за частичную финансовую поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 16-53-00100 Бел_а) и Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований (проект X16P-097).

Acknowledgements. The work has been carried out with the financial support from the State program of scientific research of the Republic of Belarus «Convergence-2020» (subprogram «Coherence», project 3.3). Authors thank Russian Foundation for the Fundamental Research (project no. 16-53-00100 Бел_а) and Belarusian Republican Foundation for the Fundamental Research (project X16P-097) for the partial financial support.

Список использованных источников

1. Steed, J. W. Supramolecular chemistry / J. W. Steed, J. L. Atwood. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. – 480 p. doi.org/10.1002/9780470740880
2. Grabowski, Z. R. Structural changes accompanying intramolecular electron transfer: focus on Twisted Intramolecular Charge Transfer states and structures / Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig // Chem. Rev. – 2003. – Vol. 103, N 10. – P. 3899–4032. doi.org/10.1021/cr9407451

3. 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, N 1. – P. 3–36. doi.org/10.1016/1011-1344(92)85150-s
4. Nonplanar porphyrins and their significance in proteins / J. A. Shelnutt [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 1998. – Vol. 27, N 1. – P. 31–41. doi.org/10.1039/a827031z
5. Quimby, D. J. Luminescence studies on several tetraarylporphyrins and their zinc derivatives / D. J. Quimby, F. R. Longo // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – Vol. 97, N 18. – P. 5111–5117. doi.org/10.1021/ja00851a015
6. Meso-substituted cationic porphyrins of biological interest. Photophysical and physicochemical properties in solution and bound to liposomes / N. G. Angeli [et al.] // *Photochem. and Photobiol.* – 2000. – Vol. 72, N 1. – P. 49–56. doi.org/10.1562/0031-8655(2000)0720049mscpob2.0.co2
7. Kalyanasundaram, K. Photochemistry of water-soluble porphyrins: comparative study of isomeric tetrapyrrolyl-tetrakis(N-methylpyridiniumyl) porphyrins / K. Kalyanasundaram // *Inorganic Chemistry.* – 1984. – Vol. 23, N 16. – P. 2453–2459. doi.org/10.1021/ic00184a019
8. Intramolecular interactions in the ground and excited states of tetrakis(N-methylpyridyl)porphyrins / F. J. Vergeldt [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99, N 13. – P. 4397–4405. doi.org/10.1021/j100013a007
9. Hambright, P. Synthesis and characterization of new isomeric water-soluble porphyrins. Tetra(2-N-methylpyridyl)porphine and Tetra(3-N-methylpyridyl)porphine / P. Hambright, T. Gore, M. Burton // *Inorg. Chem.* – 1976. – Vol. 15, N 9. – P. 2314–2315. doi.org/10.1021/ic50163a072
10. Крук, Н. Н. Спектральные свойства конформеров тетра-(3-N-метилпиридил)-порфирина в растворах / Н. Н. Крук, Е. С. Люлькович // Междунар. науч. конф. «Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем», XII-й съезд Белорусского общественного объединения фотобиологов и биофизиков, 28–30 июня 2016 г., Минск: сб. науч. работ: в 2 ч. – Минск: БГУ, 2016. – Ч. 2. – С. 54–57.
11. Aggregation of meso-substituted water-soluble porphyrins / R. F. Pasternack [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – Vol. 94, N 13. – P. 4511–4517. doi.org/10.1021/ja00768a016
12. Atropisomers of zinc tetrakis(o-cyanophenyl)porphyrins. The crystal structure of the $\alpha\beta\alpha\beta$ -isomer and the atropisomerization rates / K. Hatano [et al.] // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1987. – Vol. 60, N 6. – P. 1985–1992. doi.org/10.1246/bcsj.60.1985
13. Photophysical and structural properties of saddle-shaped free base porphyrins: evidence for an «orthogonal» dipole moment / I. V. Sazanovich [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – Vol. 105, N 32. – P. 7818–7829. doi.org/10.1021/jp010274o
14. Atropisomers of 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dichloro-3-sulfamoyl-phenyl)porphyrins / A. M. Ressurreição [et al.] // *J. of Porph. and Phthal.* – 2007. – Vol. 11, N 1. – P. 50–57. doi.org/10.1142/s1088424607000072
15. Bonnett, R. Chemical aspects of photodynamic therapy / R. Bonnett. – Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 2000. – 305 p.

References

1. Steed J. W., Atwood J. L. *Supramolecular chemistry*. Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 2000. 480 p. doi.org/10.1002/9780470740880
2. Grabowski Z. R., Rotkiewicz K., Rettig W. Structural changes accompanying intramolecular electron transfer: focus on Twisted Intramolecular Charge Transfer states and structures. *Chemical Reviews*, 2003. vol. 103, no. 10, pp. 3899–4032. doi.org/10.1021/cr940745l
3. Senge M. O. The conformation flexibility of tetrapyrroles – current model studies and photobiological relevance. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 1992, vol. 16, no. 1, pp. 3–36. doi.org/10.1016/1011-1344(92)85150-s
4. Shelnutt J. A., Xing-Zhi Song, Jian-Guo Ma, Song-Ling Jia, Jentzen W., Medforth C. J., Medforth C. J. Nonplanar porphyrins and their significance in proteins. *Chemical Society Reviews*, 1998, vol. 27, no. 1, pp. 31–41. doi.org/10.1039/a827031z
5. Quimby D. J., Longo F. R. Luminescence studies on several tetraarylporphyrins and their zinc derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 1975, vol. 97, no. 18, pp. 5111–5117. doi.org/10.1021/ja00851a015
6. Angeli N. G., Lagorio M. G., San Roman E. A., Dicoelio L. E. Meso-substituted cationic porphyrins of biological interest. Photophysical and physicochemical properties in solution and bound to liposomes. *Photochemistry and Photobiology*, 2000, vol. 72, no. 1, pp. 49–56. doi.org/10.1562/0031-8655(2000)0720049mscpob2.0.co2
7. Kalyanasundaram K. Photochemistry of water-soluble porphyrins: comparative study of isomeric tetrapyrrolyl-tetrakis(N-methylpyridiniumyl) porphyrins. *Inorganic Chemistry*, 1984, vol. 23, no. 16, pp. 2453–2459. doi.org/10.1021/ic00184a019
8. Vergeldt F. J., Koehorst R. B. M., van Hoek A., Schaafsma T. J. Intramolecular interactions in the ground and excited states of tetrakis(N-methylpyridyl)porphyrins. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, vol. 99, no. 13, p. 4397–4405. doi.org/10.1021/j100013a007
9. Hambright P., Gore T., Burton M. Synthesis and characterization of new isomeric water-soluble porphyrins. Tetra(2-N-methylpyridyl)porphine and Tetra(3-N-methylpyridyl)porphine. *Inorganic Chemistry*, 1976, vol. 15, no. 9, pp. 2314–2315. doi.org/10.1021/ic50163a072
10. Крук Н. Н., Лиulkovich Е. С. Spectral properties of tetra-(3-N-methylpyridyl)-porphyrin conformers in solutions. *Trudy Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii «Molekulyarnye, membrannye i kletochnyye osnovy funktsionirovaniya biosistemem», XII s'ezd Belorusskogo obschestvennogo ob'edineniya fotobiologov i biofizikov. Ch. 2* [Proceedings of the International scientific conference «Molecular, membrane and cellular principles of functioning of biosystems», XIIth Congress of Belarusian public association of photobiologists and biophysicists. Part 1]. Minsk, Belarusian State University, 2016, pp. 54–57 (in Russian).

11. Pasternack R. F., Huber P. R., Boyd P., Engasser G., Francesconi L., Gibbs E., Fasella P., Cerio Venturo G., Hinds L. de C. Aggregation of meso-substituted water-soluble porphyrins. *Journal of American Chemical Society*, 1972, vol. 94, no. 13, pp. 4511–4517. doi.org/10.1021/ja00768a016
12. Hatano K., Kawasaki K., Munakata S., Iitaka Y. Atropisomers of zinc tetrakis(o-cyanophenyl)porphyrins. The crystal structure of the $\alpha\beta\beta$ -isomer and the atropisomerization rates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1987, vol. 60, no. 6, pp. 1985–1992. doi.org/10.1246/bcsj.60.1985
13. Sazanovich I. V., Galievsky V. A., van Hoek A., Schaafsma T. J., Malinovskii V. L., Holten D., Chirvony V. S. Photophysical and structural properties of saddle-shaped free base porphyrins: evidence for an «orthogonal» dipole moment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, vol. 105, no. 32, pp. 7818–7829. doi.org/10.1021/jp010274o
14. Ressurreição, A.M., Pineiro M., Arnaut L.G., Rocha Gonsalves M. d'A. Atropisomers of 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dichloro-3-sulfamoyl-phenyl)porphyrins. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2007, vol. 11, no. 1, pp. 50–57. doi.org/10.1142/s1088424607000072
15. Bonnett R. *Chemical aspects of photodynamic therapy*. Amsterdam, Gordon and Breach Science Publishers, 2000. 305 p.

Информация об авторах

Люлькович Елизавета Сергеевна – студент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lisa.lulkovich@gmail.com.

Пуховская Светлана Геннадьевна – д-р хим. наук, профессор. Ивановский государственный химико-технологический университет (пр-т Ф. Энгельса, 7, 153000, Иваново, Российская Федерация). E-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru.

Иванова Юлия Борисовна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук (ул. Академическая, 1, 153045, Иваново, Российская Федерация). E-mail: jjiv@yandex.ru.

Семейкин Александр Станиславович – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник, профессор. Ивановский государственный химико-технологический университет (пр-т Ф. Энгельса, 7, 153000, Иваново, Российская Федерация). E-mail: semeikin@isuct.ru.

Крук Николай Николаевич – д-р физ.-мат. наук, заведующий кафедрой, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krukmikalai@yahoo.com.

Information about the authors

Liulkovich Lizaveta Siargeeuna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lisa.lulkovich@gmail.com.

Pukhovskaya Svetlana Gennad'evna – D. Sc. (Chemistry), Professor. Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, F. Engels Ave., 153000, Ivanovo, Russian Federation). E-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru.

Ivanova Yulia Borisovna – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher. G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences (1, Akademicheskaya Str., 153045, Ivanovo, Russian Federation). E-mail: jjiv@yandex.ru.

Semeikin Alexandr Stanislavovich – D. Sc. (Chemistry), Chief researcher, Professor. Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, F. Engels Ave., 153000, Ivanovo, Russian Federation). E-mail: semeikin@isuct.ru.

Kruk Mikalai Mikalaevich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Head of the Department, Assistant professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krukmikalai@yahoo.com.