

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И NH-ТАУТОМЕРИЯ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КОРРОЛОВ

Ю. Х. Аджиб<sup>1,2</sup>, Д. В. Кленицкий<sup>2</sup>, И. В. Вершиловская<sup>2</sup>, Д. В. Петрова<sup>3</sup>,  
А. С. Семейкин<sup>3</sup>, В. Маес<sup>4</sup>, Л. Л. Гладков<sup>5</sup>, Н. Н. Крук<sup>2\*</sup>

УДК 535.37+539.19

<sup>1</sup> Университет искусства, наук и технологий Ливана,  
14-695 Бейрут, Ливан; e-mail: youssef.ajeeb@aul.edu.lb

<sup>2</sup> Белорусский государственный технологический университет  
220006, Минск, Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukikalai@yahoo.com

<sup>3</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, Иваново, Россия; e-mail: dar.isuct@yandex.ru

<sup>4</sup> Институт исследования материалов, Университет Хассельта,  
B-3590, Дипенбек, Бельгия; e-mail: wouter.maes@uhasselt.be

<sup>5</sup> Белорусская государственная академия связи,  
220114, Минск, Беларусь; e-mail: llglad@tut.by

(Поступила 1 марта 2020)

Методами люминесцентной и абсорбционной спектроскопии и квантовой химии исследованы молекулярная структура и спектрально-люминесцентные свойства свободных оснований 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола и 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола в растворах в диапазоне температур 288—328 К. Спектры поглощения и флуоресценции исследуемых соединений представляют собой суперпозицию спектров двух NH-таутомеров. Идентифицированы индивидуальные спектры таутомеров и выполнено отнесение полос к определенным переходам. Охарактеризованы NH-таутомерные равновесия в основном  $S_0$  и нижнем возбужденном  $S_1$  синглетных состояниях.

**Ключевые слова:** свободные основания корролов, NH-таутомерия, спектры, флуоресценция, молекулярная конформация.

The molecular structure and spectral-luminescent properties of free bases of 2,3,7,13,17,18-hexamethyl-8,12-di-*n*-butylcorrole and 7,13-dimethyl-8,12-di-*n*-butylcorrole in solutions in the temperature range of 288—328 K were studied by methods of luminescent and absorption spectroscopy and quantum chemistry. Absorption and fluorescence spectra of studied compounds were shown to be the superimposed spectra of two NH-tautomers. Individual tautomer spectra were identified and bands were assigned to specific transitions. NH-tautomer equilibriums in the ground  $S_0$  and lower excited  $S_1$  singlet states were characterized.

**Keywords:** corrole free bases, NH-tautomerism, spectra, fluorescence, molecular conformation.

---

## SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES AND NH-TAUTOMERISM OF FREE BASES OF THE CORROLE ALKYLATED DERIVATIVES

Y. H. Ajeeb<sup>1,2</sup>, D. V. Klenitsky<sup>2</sup>, I. V. Vershilovskaya<sup>2</sup>, D. V. Petrova<sup>3</sup>, A. S. Semeikin<sup>3</sup>, W. Maes<sup>4</sup>,  
L. L. Gladkov<sup>5</sup>, M. M. Kruk<sup>2\*</sup> (<sup>1</sup> Art, Sciences & Technology University in Lebanon, PO Box 14-695,  
Beirut, Lebanon; e-mail: youssef.ajeeb@aul.edu.lb; <sup>2</sup> Belarusian State Technological University, Minsk,  
220006, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukikalai@yahoo.com; <sup>3</sup> Ivanovo State University of Chemistry  
and Technology, Ivanovo, 153000, Russia; e-mail: dar.isuct@yandex.ru; <sup>4</sup> Institute for Materials Research  
(IMO-IMOMEC), Hasselt University, B-3590, Diepenbeek, Belgium; e-mail: wouter.maes@uhasselt.be;  
<sup>5</sup> Belarusian State Academy of Communications, Minsk, 220114, Belarus; e-mail: llglad@tut.by)

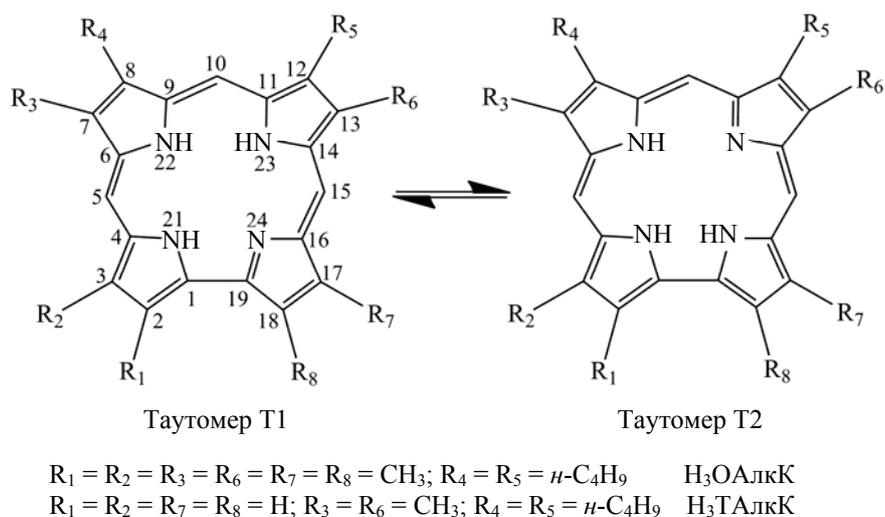
**Введение.** Первое сообщение о синтезе сокращенных макроциклических соединений семейства корролов опубликовано в 1965 г. [1]. В данной работе описан метод синтеза производных свободного основания коррола, в которых алкильные группы замещают протоны  $C_b$  атомов пиррольных колец. Метод был многостадийным и характеризовался относительно небольшим выходом продукта, поэтому сообщение о новом семействе тетрапиррольных соединений значительного интереса в научном сообществе не вызвало. Ситуация изменилась в 1999 г., когда практически одновременно двумя группами был описан одностадийный метод синтеза замещенных по  $C_m$  атомам производных корролов из пиррола и ароматических альдегидов [2, 3]. Доступность корролов привела к росту количества исследований их свойств и потенциальных способов практического применения. Почти во всех работах в качестве объектов исследования использовали свободные основания либо металлокомплексы корролов, замещенных по атомам  $C_m$ , что позволило сформировать целостные представления о молекулярной конформации, физико-химических характеристиках и спектрально-люминесцентных свойствах мезо-замещенных производных корролов ([4—14] и ссылки там), в то время как о свойствах  $C_b$ -замещенных производных корролов имеются лишь отрывочные сведения [14—17].

Известно, что при замещении тетрапиррольного макроцикла порфиринов по атомам  $C_m$  и  $C_b$  возмущение  $\pi$ -сопряженной электронной системы происходит по-разному [18]. Это обусловлено тем, что в сопряженной системе узлы и пучности электронной плотности на атомах  $C_m$  и  $C_b$  формируются по-разному для любой из молекулярных орбиталей. В результате распределение электронной плотности по макроциклу и, как следствие, физико-химические и спектрально-люминесцентные свойства  $C_m$ - и  $C_b$ -замещенных порфиринов, архетипами которых принято считать 5,10,15,20-тетраарилпорфирины и 2,3,7,8,12,13,17,18-октаалкилпорфирины, существенно различаются [19]. Показано [7, 20], что четырехорбитальная модель Гоутермана адекватно описывает электронные переходы в свободных основаниях корролов, причем распределение электронной плотности на молекулярных орбиталях аналогично случаю порфиринов. Естественно ожидать, что  $C_b$ -замещенные производные свободных оснований корролов имеют особенности спектрально-люминесцентных свойств по сравнению с  $C_m$ -замещенными производными.

Вызывает интерес вопрос о спектральных проявлениях NH-таутомерии, которая, согласно [4—7], является неотъемлемым свойством свободных оснований корролов из-за снижения молекулярной симметрии макроцикла и наличия трех иминных протонов в ядре макроцикла. В нижнем возбужденном синглетном  $S_1$ -состоянии  $C_m$ -замещенных 5,10,15-триарилкорролов наблюдается эффективная NH-таутомеризация, которая является доминирующим каналом дезактивации энергии электронного возбуждения коротковолнового NH-таутомера T2 и приводит к тому, что спектры флуоресценции формируются главным образом длинноволновым NH-таутомером T1 [5, 21]. Изменения энергии молекулярных орбиталей и взаимодействия одноэлектронных конфигураций при различной архитектуре периферического замещения способны заметно влиять на процессы NH-таутомеризации. В работах [22—24] показано, что длина связи  $C_1C_{19}$  в дипиррольном фрагменте отражает баланс между непланарными и планарными искажениями молекулярной структуры макроцикла и может быть связана с размерами сопряженной  $\pi$ -системы макроцикла коррола. В частности, угол наклона пирроленинового кольца таутомера T1 относительно средней плоскости макроцикла  $7C$  обратно пропорционален длине связи  $C_1C_{19}$  [24]. Изменения размеров ядра макроцикла и планарности макроцикла при варьировании длины связи  $C_1C_{19}$  также способны существенно изменить константу скорости NH-таутомеризации.

В настоящей работе изучены спектрально-люминесцентные характеристики 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола и 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола в дихлорметане с использованием методов абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. На основании четырехорбитальной модели Гоутермана выполнено отнесение полос в электронных спектрах поглощения к определенным NH-таутомерам. Измерены спектры и квантовые выходы флуоресценции, исследовано влияние H/D изотопного замещения и температуры на спектры флуоресценции. Квантово-химическими методами рассчитана молекулярная геометрия исследуемых соединений и определены энергии основного состояния NH-таутомеров. На основании полученных результатов обсуждены роль архитектуры алкилирования атомов  $C_b$  пиррольных колец в формировании спектрально-люминесцентных свойств свободных оснований корролов и ее влияние на процессы NH-таутомеризации.

**Материалы и методы.** Объекты исследования — свободные основания окта- и тетраалкилзамещенных производных свободного основания коррола: 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррол ( $H_3OAlkK$ ) и 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррол ( $H_3TAlkK$ ), синтезированные по методике [25]:



Соединения растворяли в дихлорметане либо в смеси дихлорметан-дейтерированный этанол ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ ) в объемном соотношении 3:1 (Aldrich, spectroscopic grade). Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции растворов соединений зарегистрированы на спектрофлуорометре СМ2203 (ЗАО “Солар”, Беларусь). Концентрация корролов в растворах  $\sim 1 \cdot 10^{-6}$  М определена спектрофотометрическим методом с использованием известных коэффициентов экстинкции [25]. Растворы находились в стандартных кварцевых кюветках  $1 \times 1$  см, помещенных в термостатируемое кюветное отделение спектрофлуорометра. Квантовый выход флуоресценции измерен относительным способом [26]. В качестве эталонного соединения использовано свободное основание 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина ( $\text{H}_2\text{ТФП}$ ) с квантовым выходом флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}} = 0.09$  [27].

Оптимизацию молекулярной геометрии двух NH-таутомеров исследуемых соединений в основном электронном  $S_0$ -состоянии и расчет спектра нормальных колебаний проводили с использованием метода функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом PBE и трехэкспоненциальным базисом  $3z$  с помощью пакета программ для квантово-химических расчетов “Природа” [28, 29]. После оптимизации геометрии рассчитывали спектр нормальных колебаний. Отсутствие мнимых частот колебательных мод служило критерием достижения стационарной точки. После этого находили энергию основного состояния двух таутомеров и энергии молекулярных орбиталей.

**Результаты и их обсуждение.** Электронные спектры поглощения исследуемых соединений приведены на рис. 1, а. Спектры поглощения двух корролов подобны, за исключением относительной интенсивности полос и небольшого гипсохромного сдвига всех полос в спектре  $\text{H}_3\text{ТАлкК}$  по отношению к полосам в спектре  $\text{H}_3\text{ОАлкК}$ . Видно, что  $\text{H}_3\text{ОАлкК}$  и  $\text{H}_3\text{ТАлкК}$  в растворе находятся в виде двух таутомерных форм. На это указывает расщепление полосы  $S_{0e}$ , которое для *мезо*-замещенных производных свободных оснований корролов ранее интерпретировано как спектральное проявление наличия двух таутомерных форм [4]. У молекулы  $\text{H}_3\text{ОАлкК}$  наблюдаются максимум при 395 нм и плечо на длинноволновом склоне полосы с точкой перегиба (максимумом полосы) при 409 нм, а у молекулы  $\text{H}_3\text{ТАлкК}$  — два максимума при 387 и 401 нм. В последнем случае можно предположить сравнимые концентрации двух NH-таутомеров, в то время как в первом соотношении интенсивностей двух полос указывает на то, что концентрация длинноволнового таутомера Т1 намного меньше концентрации коротковолнового таутомера Т2. Данное предположение согласуется со спектральной картиной в области длинноволновых электронных  $S_0 \rightarrow S_1$ -переходов. Так, у  $\text{H}_3\text{ОАлкК}$  наблюдаются интенсивная полоса  $Q_x(0,0)$  коротковолнового таутомера Т2 с максимумом при 593 нм и едва заметное поглощение при 610 нм, которое следует отнести к полосе  $Q_x(0,0)$  длинноволнового таутомера Т1. Такая интерпретация длинноволновых переходов подтверждается спектральной картиной для молекулы  $\text{H}_3\text{ТАлкК}$ . Увеличение концентрации таутомера Т1  $\text{H}_3\text{ТАлкК}$  в растворе по сравнению с  $\text{H}_3\text{ОАлкК}$  проявляется в существенном возрастании относительной интенсивности полосы при 605 нм по отношению к интенсивности полосы при 584 нм. Данные полосы отнесены к  $Q_x(0,0)$ -полосам таутомеров Т1 и Т2.

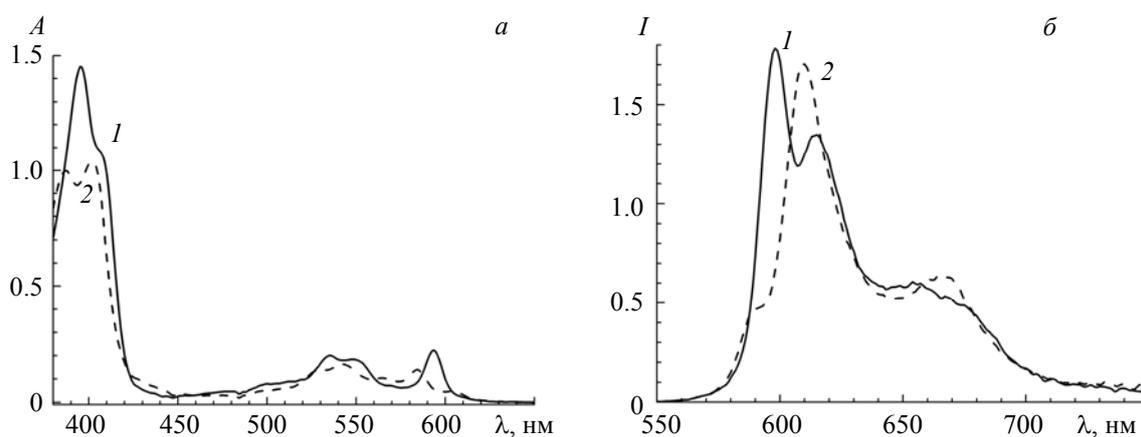


Рис. 1. Электронные спектры поглощения (а) и спектры флуоресценции (б)  $\text{H}_3\text{OAlkK}$  (1) и  $\text{H}_3\text{TAlkK}$  (2), в дихлорметане при 293 К;  $\lambda_{\text{возб}} = 500$  нм

Отнесение полос в спектрах поглощения согласуется с результатами анализа спектров флуоресценции (рис. 1, б). Спектр флуоресценции молекулы свободного основания коррола должен содержать две полосы [5, 11, 12], однако в спектре флуоресценции  $\text{H}_3\text{OAlkK}$  наблюдаются четыре полосы с максимумами при 599, 615, 656 и 678 нм (последняя в виде плеча). Очевидно, что спектр может быть интерпретирован как суперпозиция перекрывающихся спектров флуоресценции двух NH-таутомеров. Разница в энергии двух коротковолновых переходов составляет  $435 \text{ см}^{-1}$ , что хорошо согласуется с оценкой разницы  $470 \text{ см}^{-1}$  для длинноволновых  $Q_x(0,0)$ -переходов двух таутомеров  $\text{H}_3\text{OAlkK}$  в спектре поглощения. Поэтому полосы в спектре флуоресценции с максимумами при 599 и 615 нм следует отнести к  $Q_x(0,0)$ -переходам таутомеров Т2 и Т1  $\text{H}_3\text{OAlkK}$ . Тогда полосы с максимумами при 656 и 678 нм имеют вибронную природу и обусловлены  $Q_x(1,0)$ -переходами на нижний колебательный подуровень основного состояния соответствующих таутомеров. Величина колебательного кванта для двух таутомеров примерно одинакова:  $\Delta\nu_{\text{кол}} = 1450 \pm 50 \text{ см}^{-1}$ . Разница в энергии двух коротковолновых переходов в спектре флуоресценции  $\text{H}_3\text{TAlkK}$   $575 \text{ см}^{-1}$  хорошо согласуется с разницей в энергии  $Q_x(0,0)$ -переходов в спектре поглощения  $595 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому полосы в спектре флуоресценции  $\text{H}_3\text{TAlkK}$  с максимумами при 588 и 609 нм необходимо отнести к  $Q_x(0,0)$ -переходам двух NH-таутомеров. Поскольку вибронная полоса в спектре флуоресценции имеет более низкую интенсивность по сравнению с полосой чисто электронного перехода, вибронная полоса таутомера Т2 в спектре флуоресценции  $\text{H}_3\text{TAlkK}$  практически не проявляется и полосу с максимумом при 666 нм следует отнести к вибронному  $Q_x(1,0)$ -переходу длинноволнового NH-таутомера  $\text{H}_3\text{TAlkK}$ . Для молекулы  $\text{H}_3\text{TAlkK}$  колебательный квант  $\Delta\nu_{\text{кол}} = 1400 \pm 25 \text{ см}^{-1}$ . Отметим, что разница в энергии  $Q_x(0,0)$ -переходов двух NH-таутомеров в спектрах поглощения и флуоресценции не совпадает из-за различной сольватации основного и нижнего возбужденного синглетного состояний NH-таутомеров.

Согласно правилу Степанова, спектры поглощения и флуоресценции должны быть симметричны относительно частоты 0,0-перехода. Воспользовавшись значениями  $\Delta\nu_{\text{кол}}$ , определенными из спектров флуоресценции, можно интерпретировать ряд полос в спектрах поглощения исследуемых корролов. Так, полосы в спектре поглощения  $\text{H}_3\text{OAlkK}$  с максимумами при 569 и 551 нм должны быть отнесены к вибронным  $Q_x(0,1)$ -переходам таутомеров Т1 и Т2. В спектре поглощения  $\text{H}_3\text{TAlkK}$  полосы вибронных  $Q_x(0,1)$ -переходов таутомеров Т1 и Т2 имеют максимумы при 565 и 543 нм.

Следующая в порядке возрастания энергии полоса в спектрах поглощения  $\text{H}_3\text{OAlkK}$  (535 нм) и  $\text{H}_3\text{TAlkK}$  (527 нм), по-видимому, имеет одинаковую природу и в обоих случаях должна быть приписана коротковолновым таутомерам Т2. Вывод сделан на основании анализа отношения поглощения на  $\lambda = 535$  и 551 нм у  $\text{H}_3\text{OAlkK}$  и  $\lambda = 527$  и 543 нм у  $\text{H}_3\text{TAlkK}$ . Бóльшее отношение в случае  $\text{H}_3\text{OAlkK}$  и его уменьшение у  $\text{H}_3\text{TAlkK}$  объясняется разным соотношением концентраций двух NH-таутомеров. Так, при доминирующем вкладе коротковолнового таутомера Т2 в суммарный спектр поглощения  $\text{H}_3\text{OAlkK}$  имеет место бóльшее отношение  $A_{535}/A_{551}$ . При увеличении доли длинноволнового таутомера Т1  $\text{H}_3\text{TAlkK}$  в растворе по сравнению с  $\text{H}_3\text{OAlkK}$  отношение  $A_{527}/A_{543}$  уменьшается. Естественно, если полосы с максимумами при 535, 551 нм у  $\text{H}_3\text{OAlkK}$  и 527, 543 нм у  $\text{H}_3\text{TAlkK}$  относятся

к одному и тому же таутомеру Т2, то их относительная интенсивность изменяться не должна. На самом деле у исследуемых корролов наблюдается случайное совпадение энергии вибронного  $Q_x(0,1)$ -перехода коротковолнового таутомера Т2 и энергии электронного  $Q_y(0,0)$ -перехода ( $S_0 \rightarrow S_2$ -перехода) длинноволнового таутомера Т1. Увеличение концентрации последнего приводит к росту поглощения в области перекрытия данных полос поглощения, в то время как поглощение в областях 535 нм ( $H_3OAlkK$ ) и 527 нм ( $H_3TAlkK$ ) уменьшается. Из энергетических соображений данные переходы нельзя отнести к вибронным  $Q_x(0,2)$ -переходам, следовательно, эти полосы поглощения должны быть интерпретированы как чисто электронные  $Q_y(0,0)$ -переходы таутомера Т2. Слабое диффузное поглощение в области 480—520 нм следует считать обусловленным перекрывающимися низкоинтенсивными вибронными переходами двух NH-таутомеров, аналогично спектрам поглощения  $S_m$ -замещенных 5,10,15-триарилкорролов [7]. Отнесение полос в спектрах поглощения и флуоресценции исследуемых соединений приведено в табл. 1.

**Таблица 1.** Отнесение полос в спектрах поглощения и флуоресценции 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола и 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола в дихлорметане

$H_3OAlkK$			$H_3TAlkK$		
$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	Отнесение		$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	Отнесение	
	Таутомер Т1	Таутомер Т2		Таутомер Т1	Таутомер Т2
Поглощение					
610	$Q_x(0,0)$		605	$Q_x(0,0)$	
593		$Q_x(0,0)$	584		$Q_x(0,0)$
569	$Q_x(0,1)$		565	$Q_x(0,1)$	
551*	$Q_y(0,0)$	$Q_x(0,1)$	543*	$Q_y(0,0)$	$Q_x(0,1)$
535		$Q_y(0,0)$	527		$Q_y(0,0)$
Флуоресценция					
599		$Q_x(0,0)$	589		$Q_x(0,0)$
615	$Q_x(0,0)$		609	$Q_x(0,0)$	
656		$Q_x(1,0)$	—		
676	$Q_x(1,0)$		666	$Q_x(1,0)$	

\*Перекрывающиеся полосы поглощения.

Сопоставляя результаты анализа электронных спектров поглощения  $S_b$ -замещенных алкилированных производных свободных оснований корролов и  $S_m$ -арилзамещенных производных [7], можно сделать вывод о различии в порядке следования электронных состояний в этих случаях. Второе возбужденное синглетное  $S_2$ -состояние длинноволнового таутомера Т1  $H_3OAlkK$  и  $H_3TAlkK$  ниже, чем  $S_2$ -состояние коротковолнового таутомера Т2, в то время как в случае  $S_m$ -арилзамещенных производных противоположная картина:  $S_2$ -состояние таутомера Т2 ниже, чем Т1. Это является прямым следствием того, что в зависимости от архитектуры периферического замещения тетрапиррольного макроцикла корролов две верхние заполненные молекулярные орбитали (ВЗМО) инвертируются: ВЗМО является  $a_{2u}$ -подобной в случае  $S_m$ -замещения и  $a_{1u}$ -подобной в случае  $S_b$ -замещения, в то время как ВЗМО–1 является  $a_{2u}$ -подобной в случае  $S_b$ -замещения и  $a_{1u}$ -подобной в случае  $S_m$ -замещения.

Как показано выше, в основном электронном состоянии молекулы  $H_3OAlkK$  находятся преимущественно в виде коротковолнового таутомера Т2. Попытка варьировать соотношение концентраций двух таутомеров путем изменения температуры раствора в диапазоне 288—328 К успеха не имела. После учета поправки на изменение объема раствора за счет температурного расширения растворителя электронные спектры поглощения  $H_3OAlkK$  оказались неизменными. Это можно объяснить следующим образом. С одной стороны, энергетический барьер для NH-таутомеризации в обоих направлениях должен быть меньше  $kT$  либо сравним с этой величиной ( $k$  — постоянная Больцмана), что приводит к быстрому установлению равновесного распределения концентраций NH-таутомеров. С другой стороны, смещение равновесия в сторону стабилизации таутомера Т2 указывает на то, что энергия основного состояния этого таутомера должна быть меньше энергии основного состояния таутомера Т1. Квантово-химические расчеты энергии основного  $S_0$ -состояния NH-таутомеров  $H_3OAlkK$  подтверждают вышеизложенную интерпретацию экспериментальных результатов. Согласно расчетам, энергия основного состояния таутомера Т2 на  $270 \text{ см}^{-1}$  меньше, чем Т1. Для NH-таутомеров

$\text{H}_3\text{TAlkK}$  рассчитанная разница в энергии основного состояния  $20\text{ см}^{-1}$  (меньшей энергией также обладает таутомер T2). Практически одинаковая энергия основного  $S_0$ -состояния объясняет близкие концентрации двух таутомеров в растворе. При условии, что значение энергетического барьера для NH-таутомеризации сравнимо с величиной  $kT$ , равновесное распределение концентраций NH-таутомеров  $\text{H}_3\text{TAlkK}$  также должно устанавливаться быстро и температурная зависимость электронного спектра поглощения наблюдаться не должна. Это подтверждается результатами измерения электронных спектров поглощения раствора  $\text{H}_3\text{TAlkK}$  в температурном диапазоне 288—328 К. Таким образом, в основном электронном состоянии энергетический барьер для NH-таутомеризации исследуемых  $S_0$ -алкилированных производных свободного основания коррола не превышает  $kT$ . Это не позволяет изменить соотношение концентраций NH-таутомеров путем изменения температуры раствора.

Энергетический зазор между  $S_1$ -состояниями двух NH-таутомеров  $\Delta E(S_1)$  можно определить вычитанием из разницы в энергии  $Q_x(0,0)$ -переходов в спектре флуоресценции величины энергетического зазора между их основными  $S_0$ -состояниями. Расчеты показывают, что  $S_1$ -состояние коротковолнового таутомера T2  $\text{H}_3\text{OAlkK}$  на  $165\text{ см}^{-1}$  выше, чем таутомера T1. Очевидно, в случае малого энергетического барьера  $E_a$  для NH-таутомеризации равновесное распределение концентраций NH-таутомеров в возбужденном  $S_1$ -состоянии может установиться до испускания флуоресценции. В результате спектр флуоресценции раствора не должен зависеть ни от температуры (по крайней мере в диапазоне температур, определяемых соотношением  $E_a \sim kT$ ), ни от длины волны возбуждения флуоресценции. Спектры флуоресценции  $\text{H}_3\text{OAlkK}$ , измеренные при различных длинах волн возбуждения и изменении температуры раствора в диапазоне 288—328 К, одинаковые. Экспериментальные данные указывают на то, что в возбужденном  $S_1$ -состоянии равновесное распределение концентраций двух NH-таутомеров  $\text{H}_3\text{OAlkK}$  устанавливается до испускания флуоресценции.

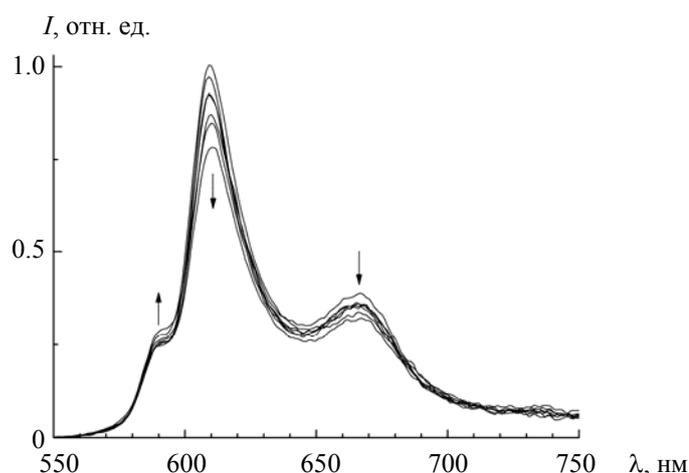


Рис. 2. Спектры флуоресценции 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола в дихлорметане в диапазоне температур 288—328 К;  $\lambda_{\text{возб}} = 500\text{ нм}$ ; стрелки указывают направление спектральных изменений при уменьшении температуры

Иная картина наблюдается для NH-таутомеров  $\text{H}_3\text{TAlkK}$ . Малая расстройка энергии основного  $S_0$ -состояния двух таутомеров ( $20\text{ см}^{-1}$ ) приводит к существенно большему значению  $\Delta E(S_1) = 555\text{ см}^{-1}$ , причем  $S_1$ -состояние коротковолнового таутомера T2 лежит выше, чем T1. При таком расположении электронных состояний следует предположить возможность протекания фотоиндуцированной NH-таутомеризации в  $S_1$ -состоянии в направлении T2→T1. При измерении спектров флуоресценции  $\text{H}_3\text{TAlkK}$  в диапазоне температур 288—328 К обнаружены существенные спектральные изменения (рис. 2). Рост температуры приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции коротковолнового таутомера T2 (полоса при 589 нм) при одновременном увеличении интенсивности таутомера T1 (полоса при 609 нм). Очевидно, что данные изменения обусловлены перераспределением концентраций таутомеров в  $S_1$ -состоянии в результате NH-таутомеризации. Следует отметить, что интегральная интенсивность флуоресценции  $\text{H}_3\text{TAlkK}$  не зависит от температуры, что позволяет сделать вывод о том, что квантовые выходы флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$  двух таутомеров  $\text{H}_3\text{TAlkK}$  одинаковы в пределах

ошибки измерения. Это существенно облегчает оценку высоты энергетического барьера  $E_a$  для NH-таутомеризации, поскольку интенсивности флуоресценции отдельных NH-таутомеров прямо пропорциональны их концентрациям. Анализ температурной зависимости выполнен с помощью уравнения Вант Гоффа (рис. 3). Зависимость линейная, что указывает на активационный характер NH-таутомеризации. Высота энергетического барьера (барьера активации)  $E_a = 1.27$  ккал/моль ( $\sim 445$  см<sup>-1</sup>) определена из наклона линейной зависимости. Энергия активации оказалась в  $\sim 4$  раза меньше величины 4.6 ккал/моль ( $\sim 1600$  см<sup>-1</sup>), измеренной нами ранее для 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-коррола [21]. Уменьшение высоты энергетического барьера обуславливает существенное увеличение константы скорости NH-таутомеризации  $k_{NH}(T)$ . Оценка по уравнению Аррениуса  $k_{NH}(T) = k_{NH}^0 \exp(-E_a/RT)$ , где  $E_a$  — энергия активации,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $k_{NH}^0$  — предэкспоненциальный множитель ( $4.6 \cdot 10^{12}$  с<sup>-1</sup> [21]), приводит к  $k_{NH}(T) = 5.7 \cdot 10^{11}$  с<sup>-1</sup> при  $T = 293$  К. Это более чем на два порядка больше типичных значений константы скорости флуоресценции свободных оснований корролов, что подтверждает возможность быстрого установления равновесного распределения концентраций NH-таутомеров в  $S_1$ -состоянии.

Известно [5, 30], что H/D изотопное замещение в ядре тетрапиррольного макроцикла заметно влияет на NH-таутомерное равновесие. Нами изучено влияние H/D изотопного замещения на протекание NH-таутомеризации в основном  $S_0$ - и нижнем возбужденном  $S_1$ -состояниях молекулы H<sub>3</sub>ТАлкК. Электронный спектр поглощения H<sub>3</sub>ТАлкК при дейтерировании пиррольных колец макроцикла остается неизменным. Это свидетельствует об отсутствии существенного влияния дейтерирования на равновесие двух таутомерных форм в основном  $S_0$ -электронном состоянии. Напротив, в нижнем возбужденном  $S_1$ -состоянии H<sub>3</sub>ТАлкК происходит смещение равновесия в сторону увеличения концентрации коротковолнового таутомера T2. В спектре флуоресценции (рис. 4) это проявляется в значительном возрастании интенсивности полосы с максимумом при 589 нм (таутомер T2) за счет уменьшения интенсивности полосы с максимумом при 609 нм (T1). При этом квантовый выход флуоресценции  $\Phi_{фл}$  практически не изменяется и влияние H/D изотопного замещения не сказывается на константах скоростей внутримолекулярных переходов, за исключением уменьшения константы скорости NH-таутомеризации  $k_{NH}(T)$ , что приводит к изменению равновесного распределения таутомеров в  $S_1$ -состоянии. Однако квантовые выходы флуоресценции  $\Phi_{фл}$  двух NH-таутомеров одинаковы, поэтому  $\Phi_{фл}$  раствора H<sub>3</sub>ТАлкК остается неизменным.

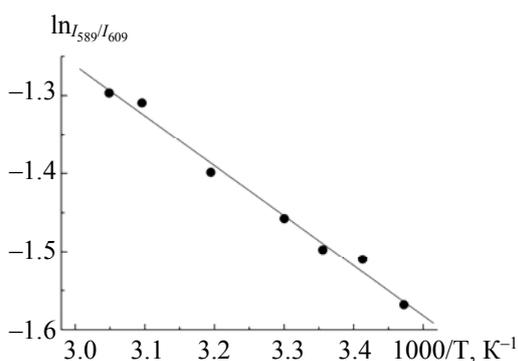


Рис. 3. Зависимость Вант Гоффа для отношения пиковых интенсивностей флуоресценции таутомеров T1 (при 609 нм) и T2 (при 589 нм) в диапазоне температур 288—328 К

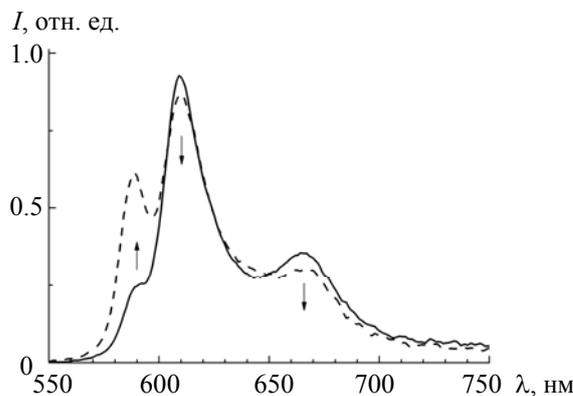


Рис. 4. Спектры флуоресценции 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола в дихлорметане (сплошная линия) и смеси дихлорметан—дейтерированный этанол (пунктир) при 293 К;  $\lambda_{возб} = 500$  нм; стрелки указывают направление спектральных изменений при H/D-замещении

Квантовый выход флуоресценции H<sub>3</sub>ОАлкК и H<sub>3</sub>ТАлкК  $\Phi_{фл} = 0.14$  и 0.12. Эти величины, хотя и близки, все же достоверно различаются, что может быть обусловлено электронными и структурными эффектами периферического замещения. Изменение количества алкильных заместителей, которые являются донорами электронной плотности, в  $S_b$ -положениях макроцикла приводит к повышению

энергии молекулярных орбиталей, имеющих пучности на  $C_b$ -атомах. Хотя индуктивная  $\sigma_I$  и резонансная  $\sigma_R$  константы Гамметта для алкильных заместителей невелики [31], данные эффекты могут объяснить относительно небольшие изменения  $\Phi_{фл}$ .

Несмотря на то что *n*-алкилирование по  $C_b$ -положениям, как правило, не рассматривается как источник стерических напряжений для тетрапиррольного макроцикла [32], в сокращенном макроцикле коррола влияние архитектуры периферического замещения имеет особенности. В отличие от  $C_b$ -алкилированных порфиринов, у которых стерические взаимодействия заместителей локализованы на отдельных пиррольных кольцах, сокращение расстояния между атомами углерода  $C_2$  и  $C_{18}$  соседних пиррольных колец в дипиррольном фрагменте макроцикла коррола приводит к тому, что при введении заместителей в эти положения их сферы Ван-дер-Ваальса могут перекрываться [24] и область стерических взаимодействий распространяется (делокализуется) на два соседних пиррольных кольца. Анализ молекулярной конформации серии рассчитанных квантово-химическими методами модельных алкилированных производных свободного основания коррола с разным количеством алкильных заместителей и архитектурой замещения показывает [22—24], что длина связи  $C_1C_{19}$  в дипиррольном фрагменте существенно зависит от характера замещения атомов углерода  $C_2$  и  $C_{18}$ . Если они не замещены, то длина связи  $C_1C_{19}$  уменьшается, что приводит к сокращению размеров макроцикла и способствует его неплоскостным искажениям. Напротив, стерические взаимодействия заместителей в  $C_2$ - и  $C_{18}$ -положениях приводят к увеличению длины связи  $C_1C_{19}$  и, соответственно, стабилизации более планарной конформации макроцикла. Молекула  $H_3TAlK$  относится к первому случаю,  $H_3OAlK$  — ко второму. Согласно результатам квантово-химических расчетов для таутомеров T1(T2), длина связи  $C_1C_{19}$  равна 1.436(1.429) Å для  $H_3OAlK$  и 1.431(1.425) Å для  $H_3TAlK$ .

Сопоставление результатов анализа молекулярной конформации и электронных спектров поглощения молекул  $H_3OAlK$  и  $H_3TAlK$  указывает на то, что спектрально-структурная корреляция в данном случае является как минимум двухпараметрической. Батохромный сдвиг длинноволновых полос поглощения порфиринов принято соотносить с формированием неплоских конформеров [33]. В случае сокращенного макроцикла корролов периферическое замещение приводит к одновременно сокращению/расширению размеров макроцикла и увеличению/уменьшению степени его непланарности. Однако влияние этих факторов на спектральные сдвиги противоположное, спектральный сдвиг формируется как результат их совместного воздействия. Соответственно должны анализироваться и фотофизические характеристики свободных оснований корролов.

**Заключение.** Методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии и квантовой химии детально исследованы молекулярная структура, электронные спектры поглощения и флуоресценции свободных оснований 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола и 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола в растворах. Показано, что спектры поглощения и флуоресценции исследуемых соединений представляют собой суперпозицию спектров двух NH-таутомеров. Выполнено отнесение полос к определенным электронным и вибранным переходам. Обнаружено, что в нижнем возбужденном  $S_1$ -состоянии  $H_3TAlK$  происходит эффективная NH-таутомеризация, в то время как в молекуле  $H_3OAlK$  смещения равновесия между двумя NH-таутомерами не происходит. Это обусловлено различиями во взаимном расположении нижнего возбужденного  $S_1$ -состояния у двух NH-таутомеров. Показано, что изотопное H/D-замещение в ядре макроцикла свободного основания  $H_3TAlK$  коррола приводит к уменьшению константы скорости NH-таутомеризации в  $S_1$ -состоянии и, соответственно, увеличению вклада флуоресценции коротковолнового таутомера в суммарный спектр флуоресценции. Из совместного анализа экспериментальных результатов и квантово-химических расчетов сделан вывод, что в основе различий спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик исследуемых корролов лежит молекулярная конформация макроцикла. При наличии заместителей у атомов  $C_2$  и  $C_{18}$  в дипиррольном фрагменте коррола из-за стерических взаимодействий размеры ядра макроцикла увеличиваются, что способствует планаризации макроцикла, а если данные положения не замещены, то размеры ядра макроцикла уменьшаются, в результате чего увеличивается амплитуда неплоскостных искажений макроцикла. Длина связи  $C_1C_{19}$  в дипиррольном фрагменте является маркером данных взаимодействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Фотоника, опто- и микроэлектроника” (подпрограмма “Фотоника”, задание 1.3.01).

- [1] **A. W. Johnson, I. T. Kay.** *J. Chem. Soc.* (1965) 1620—1629
- [2] **Z. Gross, N. Galili, I. Saltsman.** *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38** (1999) 1427—1429
- [3] **R. Paollesse, L. Jaquinod, D. Nurco, S. Mini, F. Sagone, T. Boschi, K. M. Smith.** *Chem. Commun.*, (1999) 1307—1308
- [4] **Yu. B. Ivanova, V. A. Savva, N. Zh. Mamardashvili, A. S. Starukhin, T. H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk.** *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 10683—10694
- [5] **M. M. Kruk, T. H. Ngo, P. Verstappen, A.S. Starukhin, J. Hofkens, W. Dehaen, W. Maes.** *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 10695—10703
- [6] **M. M. Kruk, T. H. Ngo, V. A. Savva, A. S. Starukhin, W. Dehaen, W. Maes.** *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 10704—10711
- [7] **W. J. D. Beenken, M. Presselt, T. H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk.** *J. Phys. Chem. A*, **118** (2014) 862—871
- [8] **V. N. Knuykshto, T. H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk.** *RSC Adv.*, **6** (2016) 43911—43915
- [9] **M. M. Kruk, D. V. Klenitsky, W. Maes.** *Macroheterocycles*, **12** (2019) 58—67
- [10] **M. M. Kruk, D. V. Klenitsky, L. L. Gladkov, W. Maes.** *J. Porph. Phthal.*, **23** (2020) 1—10
- [11] **T. Ding, E. A. Aleman, D. A. Modarelli, C. J. Ziegler.** *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 7411—7417
- [12] **B. Ventura, A. D. Esposti, B. Koszarna, D. T. Gryko, L. Flamigni.** *New. J. Chem.*, **29** (2005) 1559—1566
- [13] **T. Ding, J. D. Harvey, C. J. Ziegler.** *J. Porph. Phthal.*, **9** (2005) 22—27
- [14] **Д. Б. Березин, Д. Р. Каримов, А. В. Кустов.** Корролы и их производные: синтез, свойства, перспективы практического применения, Москва, ЛЕНАНД (2018)
- [15] **Д. Б. Березин, Д. Р. Каримов, А. С. Семейкин, Б. Д. Березин.** *Корд. химия*, **33** (2007) 871—878
- [16] **Д. Р. Каримов, В. П. Баранников, О. В. Мальцева, Р. С. Кумеев, Д. Б. Березин.** *Изв. вузов, Сер. хим. и хим. технол.*, **54** (2011) 26—33
- [17] **C. M. Lemon, R. L. Halbach, M. Huynh, D. G. Nocera.** *Inorg. Chem.*, **54** (2015) 2713—2725
- [18] **M. Gouterman.** In: *The Porphyrins*, Ed. D. Dolphin, Vol. 3, New York (1978) 1—165
- [19] **M. M. Kruk, A. S. Starukhin, W. Maes.** *Macroheterocycles*, **4** (2011) 69—79
- [20] **C. J. Ziegler, J. R. Sabin, R. Geier III, V. N. Nemykin.** *Chem. Commun.*, **48** (2012) 4743—4745
- [21] **Ю. Х. Аджиб, Т. Б. Карлович, Л. Л. Гладков, В. Маес, Н. Н. Крук.** *Журн. прикл. спектр.*, **86** (2019) 345—351 [Y. H. Ajeeb, T. B. Karlovich, L. L. Gladkov, W. Maes, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **86** (2019) 389—395]
- [22] **Н. Н. Крук, Д. В. Кленицкий, В. Маес.** *Тр. БГТУ. Сер. 3. Физ.-мат. науки и информ.*, **206** (2018) 36—42
- [23] **Н. Н. Крук, Д. В. Кленицкий, Л. Л. Гладков, В. Маес.** *Тр. БГТУ. Сер. 3. Физ.-мат. науки и информ.*, **218** (2019) 20—26
- [24] **Н. Н. Крук, Д. В. Кленицкий, В. Маес.** *Тр. БГТУ. Сер. 3. Физ.-мат. науки и информ.*, **230** (2020) 32—37
- [25] **D. V. Petrova, A. S. Semeikin, N. M. Berezina, M. B. Berezin, M. I. Bazanov.** *Macroheterocycles*, **12** (2019) 119—128
- [26] **J. N. Demas, G. A. Crosby.** *J. Phys. Chem.*, **75** (1971) 991—1024
- [27] **I. V. Vershilovskaya, S. Stefani, P. Verstappen, T. H. Ngo, I. G. Scheblykin, W. Dehaen, W. Maes, M.M. Kruk.** *Macroheterocycles*, **10** (2017) 257—267
- [28] **D. N. Laikov.** *Chem. Phys. Lett.*, **281** (1997) 151—156
- [29] **D. N. Laikov, Yu. A. Ustynyuk.** *Rus. Chem. Bull.*, **54** (2005) 820—826
- [30] **J. Waluk.** In: *Handbook of Porphyrin Science*, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, Vol. 7, New York (2010) 359—438
- [31] **S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug.** *Handbook of Photochemistry*, New York (1993)
- [32] **M. O. Senge.** In: *The Porphyrin handbook*, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, Vol. 1, New York (2000) 239—347
- [33] **M. O. Senge, S. A. MacGovan, J. O'Brien.** *Chem. Commun.*, **51** (2015) 17031—17063