

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕРИЗАЦИИ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(6-*N*-МЕТИЛХИНОЛИНИЛ)-ПОРФИРИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Д. В. Кленецкий, И. В. Вершиловская, Н. Н. Крук *

УДК 535.37+539.19

Белорусский государственный технологический университет,
220006, Минск, Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukmiikalai@yahoo.com

(Поступила 18 мая 2020)

Методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии изучена димеризация 5,10,15,20-тетраakis(6-*N*-метилхинолинил)-порфирина в водных растворах при изменении температуры в диапазоне 274—343 К. Показано, что при изменении температуры равновесная константа димеризации K_D изменяется в широких пределах. Измерена энтальпия ΔH^\ddagger и энтропия ΔS^\ddagger димеризации в растворах с различной ионной силой и установлено, что во всех случаях димеризация определяется энтальпийным фактором. Большие отрицательные значения энтальпии димеризации ΔH^\ddagger предложено объяснить оптимальным перекрытием порфириновых макроциклов благодаря минимизации кулоновского отталкивания ионизированных периферических заместителей, которые находятся на большом расстоянии от макроцикла.

Ключевые слова: порфирин, димеризация, энтальпия, энтропия.

Dimerization of 5,10,15,20-tetrakis(6-N-methylquinolinyl)-porphyrin in water solutions in the temperature range of 274—343 K was studied using absorption and fluorescence spectroscopy. The equilibrium dimerization constant K_D was shown to vary in a wide range upon the temperature changes. The enthalpy ΔH^\ddagger and entropy ΔS^\ddagger of dimerization in solution with different ionic strength were measured and dimerization was found to be enthalpy driven process in all the cases. Large negative values of the dimerization enthalpy ΔH^\ddagger were proposed to be explained by the optimal overlapping of porphyrin macrocycles due to the minimization of the Coulomb repulsion of ionized peripheral substituents located at a large distance from the macrocycle.

Keywords: porphyrin, dimerization, enthalpy, entropy.

Введение. Димерные формы тетрапиррольных соединений вызывают интерес исследователей на протяжении более чем полувека. Это обусловлено главным образом тем, что димерная форма хлорофилла — так называемая “специальная пара” — играет ключевую роль в фотосинтетическом аппарате растений, обеспечивая первичное разделение заряда после фотовозбуждения [1]. Многочисленные исследования направлены на изучение механизма и динамики переноса электрона в специальной паре *in vitro* и *in vivo*, а также на создание искусственных систем, способных выполнять такую функцию [2, 3]. Интерес к димерам тетрапиррольных соединений вызван также тем, что они относительно легко формируются в случае гидрофильных производных в водных растворах [4]. Несмотря на существенное увеличение растворимости в водных растворах синтетических гидрофильных тетрапиррольных соединений, обусловленное наличием ионизирующихся групп на периферии макроцикла, она ограничена из-за гидрофобного характера самого тетрапиррольного макроцикла. Поэтому увеличение концентрации тетрапиррольных молекул в водных растворах приводит к эффектам агрегации вследствие образования водородных связей, ван-дер-ваальсовых, гидрофобных, π - π - и π - σ -взаимо-

SPECTROSCOPIC STUDY OF THE DIMERIZATION OF 5,10,15,20-TETRAKIS(6-N-METHYL-QUINOLINYL)-PORPHYRIN IN WATER SOLUTIONS

D. V. Klenitsky, I. V. Vershilovskaya, M. M. Kruk * (Belarusian State Technological University, Minsk, 220006, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukmiikalai@yahoo.com)

действий (см. [5] и ссылки там). При увеличении концентрации тетрапиррольных молекул сначала образуются димеры, затем — агрегаты более высокого порядка [5]. Димеры тетрапиррольных соединений, как правило, представляют собой смещенную стопу с расстоянием между плоскостями макроциклов 0.35—0.40 нм, причем в зависимости от характера периферических заместителей смещение может быть либо по оси, проходящей через атомы углерода в *мезо*-положениях макроцикла, либо по оси, проходящей через атомы азота пиррольных колец [5, 6]. При симметричном периферическом замещении предпочтителен второй вариант, поскольку в этом случае пиррольные кольца, обладающие избыточной электронной плотностью, находятся над ядром макроцикла, где электронная плотность понижена. Кроме того, при образовании димеров может происходить разворот макроциклов относительно друг друга на 45°, приводящий к минимизации стерических препятствий для некопланарных макроциклу арильных заместителей. Показано, что равновесная константа димеризации K_D варьируется в широких пределах в зависимости от типа ионизирующихся групп порфирина, температуры, ионной силы раствора и добавок поверхностно-активных веществ [4—6].

При образовании димеров тетрапиррольных соединений наблюдается длинноволновый сдвиг всех полос поглощения (ПП) в видимой и ближней УФ областях спектра [4—6]. При этом полосы $Q_y(0,0)$ и $Q_y(0,1)$ испытывают больший сдвиг по сравнению с $Q_x(0,0)$ и $Q_x(0,1)$, что приводит к перекрыванию $Q_y(0,0)$ - и $Q_x(0,1)$ -полос. В результате в видимой области спектра наблюдаются три ПП, одна из которых уширена, поскольку формируется двумя электронными переходами. Полосы в спектрах флуоресценции сдвигаются в длинноволновую область, при этом из-за небольших различий стока сдвига полосы в спектрах флуоресценции димеров и мономеров перекрываются. Основным отличием фотофизических характеристик димеров водорастворимых порфиринов от их мономерных форм является изменение времени жизни флуоресценции в 2.5—3 раза [5], хотя для димеров порфиринов в принципе возможно сильное тушение флуоресценции [7].

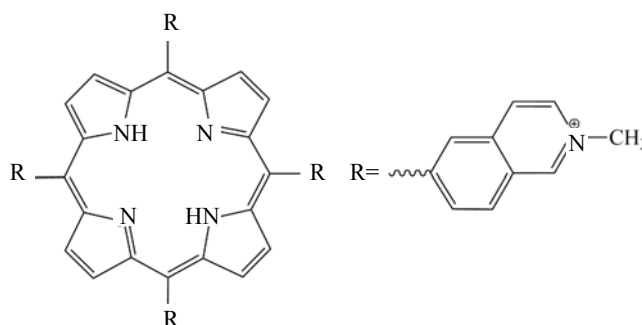
Большая часть исследований димеризации водорастворимых порфиринов выполнена для анионных 5,10,15,20-тетраakis(4-сульфатофенил)-порфирина ($H_2TСФП$) и 5,10,15,20-тетраakis(4-карбоксифенил)-порфирина ($H_2TKФП$) ([4, 5] и ссылки там), а также катионного 5,10,15,20-тетраakis(4-*N*-метилпиридил)-порфирина ($H_2TM\Pi\Pi$) и его *орто*- и *мета*-изомеров [5, 6, 8—10]. В то время как для анионных порфиринов получены согласующиеся между собой результаты, в исследованиях димеризации катионного порфирина обнаружилось противоречивые результаты ([6] и ссылки там). Одной из причин противоречий в интерпретации экспериментальных результатов является переналоженние спектральных проявлений димеризации, наличия низколежащего состояния с переносом заряда между периферическими заместителями и макроциклом [10], атропизомеризации [5, 11, 12].

В настоящей работе изучена димеризация 5,10,15,20-тетраakis(6-*N*-метилхинолинил)-порфирина с использованием методов абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии с временным разрешением. Гидрофильные свойства в этом соединении обеспечиваются посредством метилирования атома азота заместителя, как и в молекуле 5,10,15,20-тетраakis(4-*N*-метилпиридил)-порфирина, однако ионизирующиеся группы находятся на большем расстоянии от макроцикла. Увеличение расстояния от “точек сольватации” на периферических заместителях до гидрофобного макроцикла должно привести к изменению соотношения вкладов различных взаимодействий в процессы сольватации. Эти вклады оцениваются с помощью температурной зависимости электронных спектров поглощения. Исследовано также влияние ионной силы раствора на формирование димеров.

Материалы и методы. В качестве объекта исследования взят тетраатозилат свободного основания 5,10,15,20-тетраakis(6-*N*-метилхинолинил)-порфирина ($H_2TMX\Pi\Pi$), синтезированного по предложенной ранее методике [13]. Соединение растворяли в бидистиллированной воде. Ионную силу раствора изменяли путем добавления в раствор соответствующей навески KCl (Aldrich). Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции растворов исследуемых соединений зарегистрированы на спектрофлуорометре CM2203 (ЗАО “Солар”, Беларусь) и спектрофотометре UV-2102 (Shimadzu, Япония). Концентрация порфирина в растворах определена спектрофотометрическим методом с использованием известных коэффициентов экстинкции [13]. Растворы находились в стандартных кварцевых кюветках 1×1 см, которые помещали в термостатируемое кюветное отделение спектрофлуорометра. Время жизни флуоресценции измерено на спектрометре со счетом одиночных фотонов FLA 900 (Edinburgh Instruments, Великобритания).

Результаты и их обсуждение. Электронные спектры поглощения H_2TMXIP в видимой области в диапазоне температур 274—343 К приведены на рис. 1. Очевидно, что изменение температуры раствора приводит к трансформации спектра: при высоких температурах наблюдается четкий четырехполосный спектр этютипа с максимумами при 519, 556, 585, 641 нм. Такой же спектр наблюдается при разбавлении раствора (не показано). Поэтому данный спектр следует отнести к спектру поглощения мономерной формы (М) молекулы H_2TMXIP . При понижении температуры происходит батохромный сдвиг всех ПП, который является характерным спектральным проявлением формирования димеров. В результате при 274 К ПП, соответствующие мономеру, исчезают и можно считать, что в растворе находятся только димеры (D) H_2TMXIP . Спектр поглощения димеров в видимой области содержит ПП с максимумами при 520, 569, 651 нм. Широкая ПП с максимумом при 569 нм формируется в результате суперпозиции ПП второго чисто электронного перехода $Q_y(0,0)$ и вибронного спутника $Q_x(0,1)$ первого электронного перехода.

Результаты измерения кинетики флуоресценции согласуются с изложенной интерпретацией. Кинетика затухания флуоресценции H_2TMXIP при 293 К имеет двухэкспоненциальный характер с временами жизни 3.5 и 6.4 нс, что указывает на гетерогенность раствора. Повышение концентрации порфирина в растворе, сопровождающееся увеличением доли димеров, приводит к возрастанию веса долгоживущей компоненты, которая относится к флуоресценции димера D. Вес короткоживущей компоненты, относящейся к мономеру М, напротив, уменьшается. Такая тенденция согласуется с описанной для молекул H_2TSPF , H_2TKFP и H_2TMPiP [8, 9].



5,10,15,20-Тетракис(6-*N*-метилхиолинил)-порфирин H_2TMXIP

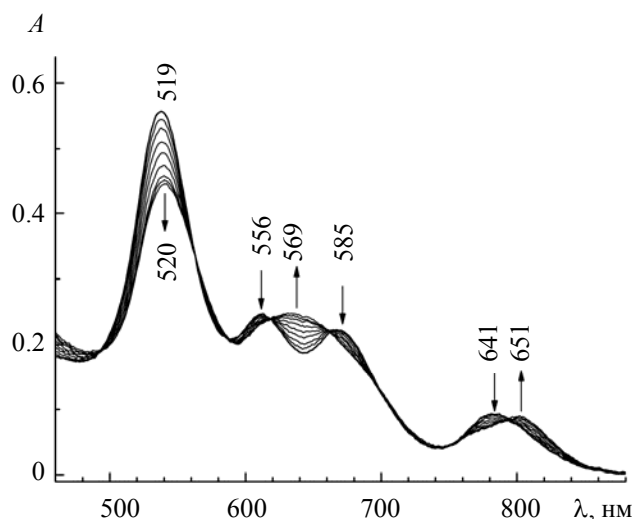


Рис. 1. Электронные спектры поглощения H_2TMXIP в видимой области в водном растворе в диапазоне температур 274—343 К; стрелки указывают направление спектральных изменений при уменьшении температуры; концентрация порфирина $4.11 \cdot 10^{-5}$ М

Поскольку при экстремальных температурах наблюдаются спектры поглощения мономерной и димерной форм, можно рассчитать равновесную константу димеризации K_D для каждой температуры по формуле $K_D = [D]/[M]^2$. Для определения концентраций мономеров и димеров решали систему балансных уравнений на $\lambda_1 = 641$ нм и $\lambda_2 = 651$ нм, соответствующих максимумам длинноволновых переходов мономера М и димера D:

$$\begin{aligned} \lambda_1 : A^{\lambda_1} &= A_M^{\lambda_1} + A_D^{\lambda_1} \\ \lambda_2 : A^{\lambda_2} &= A_M^{\lambda_2} + A_D^{\lambda_2} \end{aligned} \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon_M^{\lambda_1}[M] + \varepsilon_D^{\lambda_1}[D] = A^{\lambda_1} \\ \varepsilon_M^{\lambda_2}[M] + \varepsilon_D^{\lambda_2}[D] = A^{\lambda_2} \end{cases}$$

где коэффициенты экстинкции для мономеров $\varepsilon_M^{\lambda_i}$ и димеров $\varepsilon_D^{\lambda_i}$ определены из спектров поглощения, измеренных при 343 и 274 К. Систему решали с учетом постоянства концентрации молекул в растворе $C_0 = [M] + 2[D]$. Полученные равновесные константы димеризации K_D приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Рассчитанные значения поглощения 5,10,15,20-тетраakis(6-*N*-метилхинолинил)-порфирина в длинноволновых максимумах ПП мономера М и димера D, их концентрации и равновесная константа димеризации K_D при различных температурах

T, K	A^{λ_1}	A^{λ_2}	$[M] \cdot 10^5 M$	$[D] \cdot 10^5 M$	K_D, M^{-1}
343	0.093	0.073	4.11	0	—
333	0.090	0.073	3.72	0.159	1147
323	0.087	0.074	3.23	0.385	3702
313	0.084	0.076	2.62	0.679	9880
303	0.080	0.078	1.89	1.026	28765
293	0.078	0.082	1.19	1.395	99031
283	0.076	0.085	0.61	1.711	453709
278	0.075	0.087	0.31	1.883	$1.997 \cdot 10^6$
274	0.074	0.089	0	2.055	—

Для рассчитанных констант димеризации K_D построена зависимость Вант Гоффа (рис. 2), линейный вид которой указывает на активационный характер димеризации. Анализ температурной зависимости выполнен с помощью уравнения $\ln(K_D) = -\Delta H^\ddagger/RT + \Delta S^\ddagger/R$, где ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger — энтальпия и энтропия димеризации, R — универсальная газовая постоянная. Из наклона линейной зависимости определена энтальпия димеризации $\Delta H^\ddagger = -98.8$ кДж/моль. Отрицательная величина указывает на то, что димеризация выгодна из энергетических соображений. Полученное значение ΔH^\ddagger почти в 5 и 2 раза больше, чем для H_2TCFP и H_2TKFP [8], и в 1.5—2 раза меньше, чем для дикаатионных производных [6]. Большие по абсолютной величине и отрицательные по знаку значения энтальпии димеризации принято соотносить с существенным вкладом ван-дер-ваальсовых взаимодействий [6]. По-видимому, в данном случае большие отрицательные значения ΔH^\ddagger обусловлены эффективным перекрыванием порфириновых макроциклов благодаря тому, что ионизирующиеся заместители находятся на большем расстоянии от макроцикла. Энтропия димеризации ΔS^\ddagger также отрицательная: -239 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹. Поскольку свободная энергия Гиббса определяется как $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$, отрицательный знак энтропии димеризации свидетельствует о том, что димеризация не выгодна с точки зрения энтропии. Увеличение энтропийного вклада $T\Delta S^\ddagger$ с ростом температуры препятствует образованию димеров. Вероятно, это связано с большим градиентом потенциальной энергии при формировании димера,

т. е. формирование (строение) димеров упорядочено. Аналогичная картина обнаруживается для дикаатионных порфиринов [6], в то время как у H_2TCFP энтропия ΔS^\ddagger положительная, а у H_2TKFP ΔS^\ddagger , хотя и отрицательная, но меньше по абсолютной величине. Вероятно, при димеризации анионных порфиринов может формироваться семейство конформеров, а процесс димеризации может проходить при различных первичных контактах мономерных молекул, т. е. менее критичен к геометрии столкновительного комплекса. Кроме того, отрицательный заряд у тетраанионных порфиринов преимущественно локализован на периферических заместителях [4], в то время как у тетракатионного H_2TMPiP и его дикаатионных аналогов положительный заряд делокализован [10].

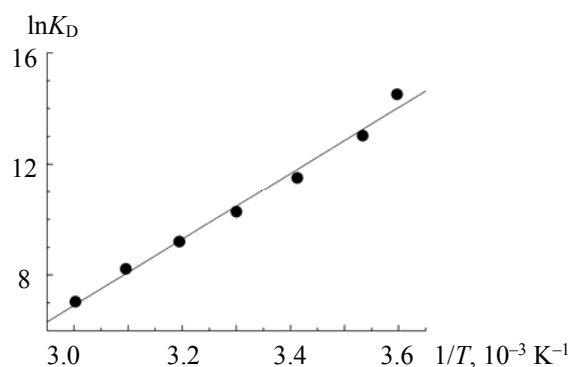


Рис. 2. Зависимость Вант Гоффа для равновесной константы димеризации K_D в диапазоне температур 274—343 К

Возрастание ионной силы раствора путем растворения солей, как известно, увеличивает константу димеризации K_D порфиринов [4]. Очевидно, что энтропия и энтальпия димеризации также должны изменяться. Исследована температурная зависимость спектров поглощения H_2TMXIP в растворе, содержащем 0.5 М KCl . В этом случае димеризация проходит более эффективно и температурная зависимость измерена для раствора с концентрацией $7.8 \cdot 10^{-6}$ М (рис. 3). Анализ температурной зависимости позволяет определить из зависимости Вант Гоффа (не показана) энтальпию димеризации $\Delta H^\ddagger = -138$ кДж/моль и энтропию димеризации -356 Дж/(моль \cdot К). Абсолютные значения остались отрицательными, но увеличились. Очевидно, что при возрастании ионной силы раствора формирование димеров остается энтальпийно выгодным и энтропийно не выгодным. Возрастание абсолютного значения энтальпии димеризации ΔH^\ddagger при увеличении ионной силы раствора можно объяснить частичным экранированием электрических зарядов периферических заместителей, что благоприятствует ван-дер-ваальсову взаимодействию тетрапиррольных макроциклов. Энтальпийный фактор доминирует в формировании димеров, поскольку, несмотря на увеличение энтропии димеризации ΔS^\ddagger , изменение свободной энергии Гиббса ΔG^\ddagger увеличивается от -28.7 до -33.7 кДж/моль. Это согласуется с экспериментально обнаруженным возрастанием равновесной константы димеризации K_D .

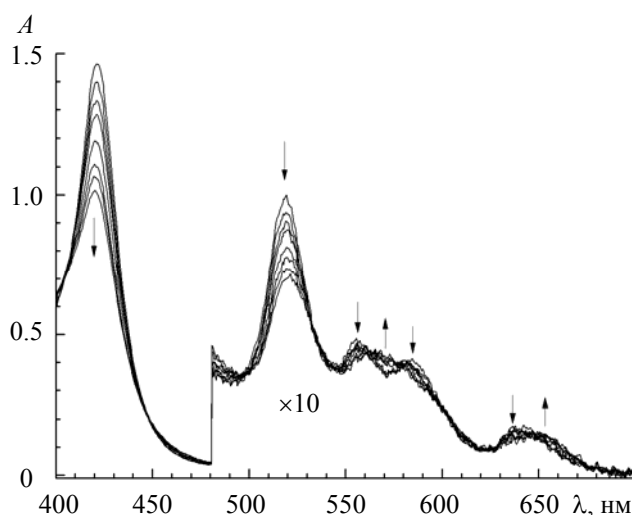


Рис. 3. Электронные спектры поглощения H_2TMXIP в водном растворе с добавкой 0.5 М KCl в диапазоне температур 283—343 К; концентрация порфирина $7.8 \cdot 10^{-6}$ М; стрелки указывают направление спектральных изменений при уменьшении температуры

Изменение свободной энергии Гиббса ΔG^\ddagger для дикатионных порфиринов, исследованных ранее, близко к измеренному нами и варьируется в пределах от -35.1 до -40.7 кДж/моль [6]. Строгое количественное сопоставление полученных нами результатов и опубликованных ранее не представляется возможным, поскольку измерения проводились для растворов с разной ионной силой, причем для этого использовали различные соли. Если анионы либо катионы соли непосредственно вовлечены в стабилизацию димера, то их строение может оказаться существенным. Изученный катионный порфирин имеет большие отрицательные энтальпию димеризации ΔH^\ddagger и энтропию димеризации ΔS^\ddagger , как и другие катионные порфирины. Характерные значения ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger для анионных порфиринов существенно отличаются от данных значений. Это свидетельствует о том, что с термодинамической точки зрения димеризация анионных и катионных водорастворимых порфиринов протекает по-разному.

Заключение. Методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии изучена димеризация 5,10,15,20-тетраakis(6-*N*-метилхинолинил)-порфирина в водных растворах. Показано, что с ростом температуры равновесная константа димеризации K_D убывает, так что при 343 К порфирин в растворе существует исключительно в мономерной форме, а при понижении температуры до 273 К происходит полная димеризация порфирина. Определены энтальпия ΔH^\ddagger и энтропия ΔS^\ddagger димеризации в водных растворах с различной ионной силой и показано, что обе величины отрицательны. Полученные значения свидетельствуют о том, что склонность порфирина к димеризации определяется энтальпийным фактором, в то время как мономеризация предпочтительна с точки зрения энтропии. Большие отрицательные значения энтальпии димеризации ΔH^\ddagger для исследуемого порфирина предложено объяснить оптимальным перекрыванием порфириновых макроциклов благодаря минимизации кулоновского отталкивания периферических ионизирующихся заместителей, которые у порфирина находятся на большем расстоянии от макроцикла. Рост абсолютного значения энтальпии димеризации при увеличении ионной силы раствора можно объяснить частичным экранированием электрических зарядов на заместителях анионами добавленной соли.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Конвергенция 2020” (подпрограмма “Объединение”, задание 3.03).

- [1] J. Deisenhofer, H. Michel, R. Huber. Trends Biochem. Sci. (1985) 243—248
- [2] L. R. Milgrom. The Colours of Life: an Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds, Oxford, Oxford University Press (1997)
- [3] В. А. Шувалов. Преобразование солнечной энергии в первичном акте разделения зарядов в реакционных центрах фотосинтеза, Москва, Наука (2000)
- [4] R. F. Pasternack, P. R. Huber, P. Boyd, G. Engasser, L. Francesconi, E. Gibbs, P. Fasella, G. Cerio Venturo, L. De C. Hinds. J. Am. Chem. Soc., **94** (1972) 4511—4517
- [5] Н. Н. Крук. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений, Минск, БГТУ (2019)
- [6] K. Kano, H. Minamizono, T. Kitae, S. Negi. J. Phys. Chem. A, **101** (1997) 6118—6124
- [7] В. С. Чирвоный, В. А. Галиевский, Н. Н. Крук, Е. А. Малинка, В. И. Мельник, З. И. Жилина. Опт. и спектр., **86** (1999) 56—62
- [8] K. Kemnitz, T. Sakaguchi. Chem. Phys. Lett., **196** (1992) 497—503
- [9] A. Iosif, U.-W. Grummt. J. Prakt. Chem., **339** (1997) 420—425
- [10] F. J. Vergeldt, R. B. M. Koehorst, A. Van Hoek, T. Schaafsma. J. Phys. Chem., **99** (1995) 4397—4405
- [11] Е. С. Люлькович, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, А. С. Семейкин, Н. Н. Крук. Докл. НАН Беларуси, **61** (2017) 56—65
- [12] Е. С. Люлькович, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, Л. Л. Гладков, Н. Н. Крук. Журн. прикл. спектр., **86** (2019) 899—907 [L. S. Liulkovich, S. G. Pukhovskaya, Yu. B. Ivanova, L. L. Gladkov, M. M. Kruk. J. Appl. Spectr., **86** (2019) 1014—1020]
- [13] З. И. Жилина, С. В. Водзинский, Ю. В. Ишков. В кн. “Успехи химии порфиринов”, Т. 3, под ред. О. А. Голубчикова, Санкт-Петербург, НИИ химии СПбГУ (2001) 7—21