



Radiative Deactivation Of The Lower Sing Of Flight Water-Soluble Porphyrins

Abdullaev Jamol Jamshedovich

samjam_86@mail.ru

doctoral student of the Jizzakh Polytechnic Institute,

Khasilov Ilham Narmatovich

Assistant at the Jizzakh Polytechnic Institute,

Scientific adviser - Tangyarikov Normurod Sayitovich

Uzbekistan, Jizzak

Аннотация: Исследована излучательная дезактивация нижних возбужденных триплетного и синглетного состояний для семейств свободных оснований и Zn -комплексов водорастворимых 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфонатофенил)-порфирина (Н₂ТСФП), 5,10,15,20-тетракис-(4-К-алкилпиридил)-порфирина (Н₂Т₄АлкПиП), 5,10,15,20-тетракис-(3-И-алкилпиридил)-порфирина (НДЗАлкПиП) в растворах при температурах 77 и 293 К. Обнаружено, что квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции имеют небольшие, но заметные различия для производных одного и того же порфирина, отличающихся природой противоиона ионизирующихся арильных заместителей. Показано, что данные различия обусловлены эффектами спин-орбитального взаимодействия, вариацией электронодонорной и электроноакцепторной способности периферических заместителей, приводящими к изменению энергии электронных состояний в системе порфирина—противоион.

Ключевые слова: водорастворимый порфирин, фосфоресценция, флуоресценция.

Введение. Известно, что водорастворимые порфирины занимают особое место среди огромного числа производных тетрапиррольных соединений, поскольку обладают большим потенциалом практического использования в медицине, биологии и промышленности в качестве лекарственных препаратов, катализаторов, ингибиторов и сенсibilizаторов различных реакций [1, 2]. Водорастворимые порфирины имеют ионизирующиеся периферические заместители в отличие от их гидрофобных аналогов и представляют собой соли кислот или оснований [2—4]. Именно ионизирующиеся периферические заместители несут либо отрицательный (Н₂Т₄СФП), либо положительный (Н₂Т₄МПиП) заряд, который обеспечивает гидрофильные свойства молекуле порфирина в целом, хотя собственно тетрапиррольный макроцикл гидрофобен. Поэтому в растворах одновременно с тетрапиррольными молекулами находятся противоионы (иногда протоны), которые в зависимости от физико-химических свойств микроокружения могут либо диссоциировать, либо формировать ионные пары с ионизирующимися заместителями тетрапиррольного макроцикла [3, 4],



создавая динамическое равновесие. В результате межмолекулярного взаимодействия тетрапиррольной молекулы с собственными противоионами наблюдаются заметные изменения в электронных спектрах поглощения, колебательных спектрах, изменяются константы скоростей внутримолекулярных переходов и межмолекулярных взаимодействий [3–6]. Совокупность спектроскопических проявлений межмолекулярных взаимодействий ионизирующихся периферических групп с ионами (в том числе собственными противоионами) предложено называть галохромией водорастворимых тетрапиррольных соединений [3,4]. Дезактивация энергии электронного возбуждения в водорастворимых тетрапиррольных соединениях была предметом изучения в ряде работ (см., например, [7–13] и ссылки там). При этом основное внимание уделялось исследованиям флуоресцентных характеристик. Интерес к изучению триплетных состояний, как правило, ограничивался измерениями квантового выхода фотосенсибилизированного образования синглетного молекулярного кислорода [9, 11]. Заселение и дезактивация триплетных состояний водорастворимых тетрапиррольных молекул и роль в этих процессах особенностей их строения (наличие периферических ионизирующих заместителей и их молекулярная структура) оставались вне поля зрения.

Основным источником сведений по спектроскопическим характеристикам нижнего триплетного состояния до сих пор остаются работы Кальянасандарама с соавторами, опубликованные более 30 лет назад [7, 8]. В [12] изучено влияние особенностей строения водорастворимых тетрапиррольных молекул на тушение их триплетных состояний молекулярным кислородом. Поэтому представляется актуальным анализ всей совокупности спектроскопических характеристик триплетных состояний водорастворимых тетрапиррольных соединений с учетом указанных особенностей их строения.

В настоящей работе измерены спектры, квантовые выходы и времена жизни фосфоресценции свободных оснований разноименно заряженных водорастворимых порфиринов: анионного 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфонатофенил)-порфирина (H_2T_4CFP) и двух катионных 5,10,15,20-тетракис-(4- $\text{Л}'$ -алкилпиридил)-порфирина ($H_2T_4AlkPiP$) и 5,10,15,20-тетракис-(3-А:-алкилпиридил)-порфирина ($H_2T_3AlkPiP$), а также их комплексов с ионами Ztr . Дополнительно проанализирована связь между природой противоиона молекулы порфирина и измеренными спектроскопическими характеристиками.

Материалы и методы. Объекты исследования (рис. 1) — галоидные соли или тозилаты катионных порфиринов $H_2T_4AlkPiP$, $H_2T_3AlkPiP$, синтезированные по методикам [13], и натриевая соль анионного порфирина H_2T_4CFP [14]. В качестве соединения с эталонными спектрально-люминесцентными параметрами выбран 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (H_2TFP). Заместители, присоединенные к кватернизированному атому азота пиридильного фрагмента: М — метил ($-\text{CH}_3$), ОЭ — 2'-оксиэтил ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), Ал — аллил ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$). В качестве растворителя использован перегнанный и осушенный этанол, хорошо стеклующийся при 77 К. В водных растворах при 77 К водорастворимые порфирины сильно агрегируют. Поэтому концентрация порфиринов (1–2) •



1(Г5 М определялась спектрофотометрически с использованием известных коэффициентов экстинкции [7, 8, 15]. Электронные спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре

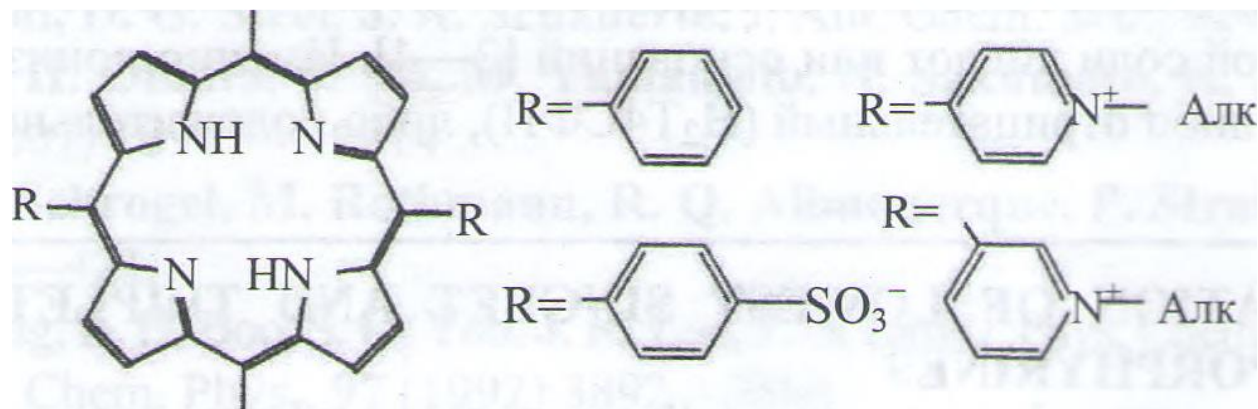


Рис. 1. Молекулярная структура исследуемых соединений; все заместители R в мезо - п о л о ж е н и я х макроцикла одинаковые: R = H₂ТФП; R= H₂Т4СФП; R = H₂Т4АлкПиП; R = H₂Т3АлкПиП; структура указана для свободных оснований, противоионы не показаны CARY 500 Scan (Varian). Эксперименты при температуре 293 ± 2 К выполнены в стандартных кварцевых кюветах 1x1 см. Образцы для измерений при 77 К помещались в оптический кварцевый сосуд Дьюара. Для выделения слабой флуоресценции использован двухдисковый фосфороскоп. Время жизни нижнего триплетного T₁-состояния определено по кинетике затухания флуоресценции. Источником возбуждения служила импульсная ксеноновая лампа СШ-20 (длительность импульса 2 мкс). Регистрация сигнала затухания флуоресценции осуществлялась в максимумах флуоресценции исследуемых соединений с накоплением на осциллографе С9-8. Длительность флуоресценции измерена на импульсном флуорометре PRA-3000, работающем в режиме счета фотонов. Спектры флуоресценции и флуоресценции измерены на высокочувствительном спектрометре, подробно описанном в [16].

Результаты и их обсуждение. Роль анион-катионных взаимодействий между ионизированными периферическим заместителями и противоионами в формировании спектроскопических характеристик водорастворимых тетрапиррольных соединений исследована в этанольных растворах. Выбор этанола для моделирования слабодиссоциирующей среды при постановке эксперимента вместо обычно используемых растворов в н-октаноле обусловлен двумя причинами. Во-первых, ранее нами было показано [3–6, 12], что уже в водно-этанольных растворах с долей этанола ~50 об.% молекулы H₂Т4СФП и H₂Т4МПиП формируют недиссоциированные формы, т. е. противоионы связаны с периферическими заместителями порфиринов. Во-вторых, в отличие от н-октанола при замораживании этанол стеклуеться



т. е. позволяет стабильно получать прозрачные твердые растворы, что необходимо для актинометрирования поглощенного света при определении квантовых выходов свечения при температуре 77 К.

На рис. 2 показаны спектры возбуждения флуоресценции, спектры флуоресценции и фосфоресценции тетраиодидов свободного основания и Zn-комплекса 5,10,15,20-тетракис-(4-А-метилпиридил)-порфирина (H_2T_4MPiP) в этаноле при температурах 77 и 293 К. В табл. 1 представлены рассчитанные на основании спектральных измерений спектроскопические характеристики свободных оснований и Zn-комплексов всех исследуемых соединений при 77 К. Прежде чем перейти к анализу полученных экспериментальных результатов, следует отметить, что среди изученных соединений есть один анионный порфирин и несколько катионных производных. Однако знак и величина заряда молекулы (отрицательный $-Le$ для $H_2T_4CФП$ либо положительный $+4e$ для H_2T_4MPiP) слабо влияют на измеренные спектроскопические и фотофизические характеристики, поскольку он локализован на заместителях и не затрагивает сопряженную л-систему тетрапиррольного макроцикла, являющуюся хромофором. Кроме того, в недиссоциированной форме этот заряд скомпенсирован зарядами связанных противоионов и молекула в целом электрически нейтральна.

Заключение. Показано, что свободные основания и Zn-комплексы водорастворимых порфиринов при температуре 77 К могут дезактивироваться излучательно посредством как флуоресцентного (Si-So), так и фосфоресцентного (Гi-So) каналов, а при температуре 293 К излучательная дезактивация наблюдается только в канале Si-So. Установлено, что изменения спектральных и фотофизических характеристик исследуемых соединений определяются совокупным проявлением эффектов спин-орбитального взаимодействия (эффекта тяжелого атома) и электронных эффектов противоионов, связанных с периферическими заместителями. Эти эффекты невелики, и в целом излучательная дезактивация водорастворимых порфиринов слабо чувствительна к типу противоионов периферических заместителей и главным образом определяется молекулярной структурой порфирина-лиганда.

Не выявлено существенных изменений фотофизических и спектральных характеристик исследуемых соединений, однако полученные результаты имеют несомненную практическую ценность. Фотофизические характеристики порфиринов с различными противоионами различаются слабо, что позволяет сделать выбор противоиона при синтезе новых порфириновых фотосенсибилизаторов и их носителей только из соображений максимальной тумотропности сенсибилизатора, которая, как показано в [2], зависит от типа противоиона. При этом фотодинамическая эффективность сенсибилизатора останется практически неизменной.



Литература

- [1] О. А. Голубчиков, О. И. Койфман, Г. В. Пономарев. В кн. “Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение”, под ред. Н. С. Ениколопяна, Москва, Наука (1987) 214—261
- [2] А. В. Решетников, В. И. Швец, Г. В. Пономарев. В кн. “Успехи химии порфиринов”, под ред. О. А. Голубчикова, 2, СПб, НИИ химии СПбГУ (1999) 70-114
- [3] Н. Н. Крук, О. П. Пархоц, Н. В. Ивашин. В кн. “Успехи химии порфиринов”, под ред. О. А. Голубчикова, 3, С.-Петербург, НИИ химии СПбГУ (2001) 217-232
- [4] Н. Н. Крук, О. П. Пархоц, Н. В. Ивашин. Журн. прикл. спектр., 68, № 6 (2001) 709—713 [М. М. Kruk, V. P. Parhats, N. V. Ivashin. J. Appl. Spectr., 68, N 6 (2001) 924—929]
- [5] И. И. Крук. Журн. прикл. спектр., 75, № 2 (2008) 170—176 [М. М. Kruk. J. Appl. Spectr., 75, N 2 (2008) 174—180]
- [6] Н. И. Крук. Материалы VI междунар. конф. “Лазерная физика и оптические технологии”, ч. 2, Гродно, ГрГУ им. Я. Купалы (2006) 220—222
- [7] K. Kalyanasundaram, M. Neumann-Spallart. J. Phys. Chem., 86 (1982) 5163—5169
- [8] K. Kalyanasundaram. J. Chem. Phys., 23 (1984) 2453—2459
- [9] А. А. Красновский (мл.), С. Ю. Егоров, О. В. Назарова, Е. И. Ярцев, Г. В. Пономарев. Биофизика, 32 (1987) 982—993
- [10] F. J. Vergeldt, R. B. M. Koehorst, A. Van Hoek, T. Schaafsma. J. Phys. Chem., 99 (1995) 4397—4405
- [11] Th. Gensch, C. Viappiani, S. Braslavsky. J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 10573—10582
- [12] Н. Н. Крук, И. Н. Ничипорович. Журн. прикл. спектр., 71, № 3 (2004) 316—322 [М. М. Kruk, I. N. Nichiporovich. J. Appl. Spectr., 71, N 3 (2004) 343—349]
- [13] A. G. Tovmasyan, L. A. Sahakyan, N. S. Babayan, G. H. Gasparyan, K. S. Margaryan, G. G. Hovhannisyan, R. M. Aroutiounyan, R. K. Ghazaryan. J. Porphyr. Phtalocyan., 12 (2008) 1100—1110
- [14] G. S. Nahor, J. Rabani, F. Grieser. J. Phys. Chem., 85 (1981) 697—702
- [15] Н. Н. Крук, А. А. Короткий. Журн. прикл. спектр., 67, № 6 (2000) 703—707 [М. М. Kruk A. A. Karotki. J. Appl. Spectr., 67, N 6 (2000) 966—971]
- [16] Э. И. Зенькевич, Е. И. Сагун, В. И. Кнюкшто, А. М. Шульта, А. Ф. Миронов, О. А. Ефремова, Р. Боннет, М. Кассем. Журн. прикл. спектр., 63, № 4 (1996) 599—612