

# ДИНАМИКА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МОЛЕКУЛАХ ПОРФИРИНОВ С ПРОСТРАНСТВЕННО ИСКАЖЕННЫМ И ЧАСТИЧНО ЭКРАНИРОВАННЫМ МАКРОЦИКЛОМ

Сагун Е.И., Ивашин Н.В., Панарин А.Ю.

*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

Интерес к исследованию фотофизических свойств порфиринов, их структурных аналогов и супрамолекулярных комплексов обусловлен возможностью использования таких систем для моделирования процессов переноса энергии и электрона в фотосинтетических комплексах и создания на их основе искусственных систем преобразования световой энергии. Для молекул порфиринов характерна склонность к агрегации при высоких концентрациях за счет  $\pi$ - $\pi$  и кулоновских взаимодействий, а также формирования водородных связей. Это приводит к заметному изменению спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик и снижает эффективность их использования в ряде важных практических приложений. Один из возможных способов предотвращения агрегации состоит в искажении плоского строения порфиринового макроцикла путем введения на его периферии объёмных заместителей различного типа. В этом случае можно ожидать уменьшения энергии связывания макроциклов за счет ослабления их межмолекулярных взаимодействий.

В данной работе приведены результаты экспериментального и теоретического исследования спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств, а также процессов взаимодействия с молекулярным кислородом заслонённых  $\beta$ -алкилзамещенных порфиринов (CP), у которых два *пара*-метоксифенильных кольца в противоположных *мезо*-положениях макроцикла связаны в *орто*-положении между собой экранирующим мостиком ( $-OCH_2$ )-Ph-( $CH_2O$ -).

С этой целью были исследованы [1] исходный порфирин pCP (незаслонённый структурный аналог) и ряд заслонённых порфиринов 1,3Ph-CP, 1,4Ph-CP и 1,4MePh-CP (см. Рисунок), полученных на его основе, синтез и очистка которых были проведены в Ивановском государственном химико-технологическом университете.



Таблица. Фотофизические свойства S<sub>1</sub>- и T<sub>1</sub>-состояний и квантовые выходы образования синглетного кислорода исследованных соединений

Порфирин	V <sub>Core</sub> , нм	Q <sub>x</sub> , нм	Синглетное состояние				Триплетное состояние			γ <sub>Δ</sub>
			φ <sub>фл.</sub>	τ <sub>S</sub> , нс	τ <sub>S</sub> <sup>0</sup> , нс	k <sub>S</sub> , ×10 <sup>10</sup> , M <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	τ <sub>T</sub> , нс	(τ <sub>T</sub> <sup>0</sup> ) <sub>i</sub> , мкс	k <sub>T</sub> , ×10 <sup>9</sup> , M <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	
nCP	411	630	0.07	11.8	15.8	1.3	325	τ <sub>1</sub> = 75.5 τ <sub>2</sub> = 402.0	1.7	0.77
1,3Ph-CP	421	644	0.05	9.1	10.9	1.0	415	τ <sub>1</sub> = 9.8 τ <sub>2</sub> = 71.5	1.3	0.58
1,4Ph-CP	419	640	0.07	11.2	14.1	1.0	460	τ <sub>1</sub> = 66.9 τ <sub>2</sub> = 241.0	1.2	0.67
1,4MePh-CP	418	641	0.08	11.3	14.0	0.9	445	τ <sub>1</sub> = 55.1 τ <sub>2</sub> = 200.5	1.2	0.69

Обнаружено, что молекулы заслоненных порфиринов обладают достаточно высокими значениями квантовых выходов генерации синглетного кислорода γ<sub>Δ</sub> (Табл.). Вместе с тем, в случае соединения 1,3Ph-CP, для которого характерно наименьшее значение времени жизни T<sub>1</sub>-состояния (τ<sub>1</sub> = 9.8 мкс), квантовый выход генерации синглетного кислорода γ<sub>Δ</sub> минимальный в ряду исследованных порфиринов. Показано, что минимальное значение квантового выхода генерации синглетного кислорода γ<sub>Δ</sub> в этом случае обусловлено значительным ростом вероятности безызлучательной T<sub>1</sub> → S<sub>0</sub> дезактивации.

Показано, что константы скорости тушения возбужденных S<sub>1</sub>- и T<sub>1</sub>-состояний молекулярным кислородом k<sub>S</sub> и k<sub>T</sub> у всех исследованных стерически заслонённых порфиринов близки между собой и слабо зависят от структурных особенностей экранирующего молекулярного фрагмента. В то же время, следует отметить, что они заметно меньше (на ~ 30 - 40%) от таковых для исходной незаслонённой молекулы nCP (см. Таблицу).

Методами теории функционала плотности рассчитана структура исследуемых соединений в основном и нижнем триплетном состояниях, электронные переходы и колебательные состояния, а также матричные элементы прямого спин-орбитального взаимодействия. Проведены расчеты структуры возможных димерных форм исследованных порфиринов.

Показано, что искажение порфиринового макроцикла по типу рифления слабо влияет на энергию связывания порфириновых макроциклов

в димере и этот эффект не может предотвратить агрегацию. Вместе с тем экранирование макроцикла фенильным кольцом уменьшает вероятность образования олигомерных структур, что с учетом установленных фотофизических свойств исследованных соединений может быть использовано в фотохимических приложениях, в которых требуются повышенные концентрации порфиринов. Полученные данные указывают на перспективность использования такого типа модификаций порфиринов при разработке новых препаратов для ФДТ и сенсорной диагностики кислорода.

Авторы благодарят БРФФИ (№Ф15-039) за финансовую поддержку.

### Литература

1. Н.В. Ивашин, Е.Е. Щупак, А.Ю. Панарин, Е.И. Сагун. // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 118. – № 6. – С. 913-923.

## РАДИКАЛРЕГУЛЯТОРНЫЕ СВОЙСТВА КУРКУМИНА И РОДСТВЕННЫХ ЕМУ СОЕДИНЕНИЙ

**Самович С.Н.<sup>1,2</sup>, Коваленко В.Н.<sup>1</sup>, Шадыро О.И.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*  
<sup>2</sup>*НИИ ФХП Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Куркумин и родственные ему соединения, характеризующиеся полифункциональностью, представляют значительный интерес с точки зрения структурного многообразия и широкого спектра фармакологической активности в сочетании, как правило, с умеренной токсичностью [1]. Такие соединения должны эффективно влиять на вероятность протекания как реакции пероксидации биологически важных веществ, так и на их свободнорадикальную фрагментацию, протекающую с участием углеродцентрированных радикалов. Информацию о радикалрегуляторных свойствах куркумина и родственных ему соединений можно получить, изучая их влияние на образование конечных продуктов радиолитического этанола, при  $\gamma$ -облучении которого в качестве основных интермедиатов образуются  $\alpha$ -гидроксиэтильные радикалы ( $\alpha$ -ГЭР). Известно, что  $\alpha$ -ГЭР образуются в печени при биохимических превращениях этанола и могут вступать в реакции, приводящие к различным повреждениям внутриклеточных компонентов [2]. Поэтому изучение реакций тестируемых соединений с  $\alpha$ -ГЭР может способствовать установлению молекулярных ме-