

МЕХАНИЗМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ Co(II)- И Cu-5,10,15,20-ТЕТРАКИС[4-(N-МЕТИЛПИРИДИЛ)]ПОРФИРИНА В РАСТВОРЕ И КОМПЛЕКСАХ С ДНК

Ивашин Н.В., Терехов С.Н.

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

Фотодинамическая активность и перспективы использования катионных порфиринов в качестве антираковых препаратов послужили причиной исследования их возбужденных состояний, механизмов и типов связывания с нуклеиновыми кислотами. Исследование спектров резонансного комбинационного рассеяния (РКР) с наносекундным импульсным возбуждением Cu-5,10,15,20-тетраakis[4-(N-метилпиридил)]порфирина (Cu-TMPyP4), связанного с ДНК, позволило предположить, что при больших мощностях возбуждения создаются благоприятные условия для регистрации колебательных частот данного порфирина в возбужденном dd-состоянии, соответствующем, предположительно, переходу $d(z^2) \rightarrow d(x^2-y^2)$ [1]. Подобные результаты были получены также для Co^{II}TMPyP4 при связывании не только с ДНК, но и с АТ-содержащими полинуклеотидами [2]. Целью данной работы являлось установление природы возбужденного состояния Co(II)- и Cu-TMPyP4 ответственного за появление дополнительных линий в спектрах РКР, полученных при интенсивной импульсной накачке, а также выяснение механизмов влияния на его время жизни различных факторов.

В работе проведено исследование спектров РКР Co^{II}TMPyP4 и CuTMPyP4 в различных растворителях и в комплексе с ДНК. В спектрах РКР Co^{II}TMPyP4 в растворе неочищенного диметилформамида (ДМФ), предположительно содержащем в качестве примеси муравьиную кислоту, а также для его комплекса с ДНК при наносекундном лазерном возбуждении обнаружены дополнительные линии. В то же время при тех же условиях возбуждения такие линии отсутствуют в спектрах Co^{II}TMPyP4 в чистом ДМФ, диметилсульфоксиде, воде, и спиртах. Для интерпретации экспериментальных данных проведены расчеты структуры и колебаний для сольватных комплексов Co^{II} - и CuTMPyP4 с водой, метанолом и муравьиной кислотой в основном и в различных возбужденных состояниях. На основе полученных данных дополнительные линии в спектрах РКР отнесены к возбужденному dd-состоянию, соответствующему переходу $d(z^2) \rightarrow d(x^2-y^2)$, время жизни которого увеличивается при образовании комплексов Co^{II}TMPyP4 с муравьиной кислотой. В соответствии с результатами расчетов, это коррелирует с уменьшением константы скорости внутренней конверсии k_{ic} вследствие увеличения энергетического зазора ΔE между основным и dd-состоянием Co^{II}TMPyP4. В случае связывания Co^{II} и CuTMPyP4 с ДНК уменьшение k_{ic} обусловлено взаимодействием иона металла с одной из молекул иммобилизованной на поверхности ДНК воды, молекулы которой жестко связаны с нуклеиновыми основаниями и, следовательно, менее подвижны. Это затрудняет конформационную перестройку молекулы воды в dd-состоянии, что способствует увеличению ΔE и соответственно времени жизни dd-состояния (на несколько порядков по сравнению с раствором в воде).

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника 1.4.01».

Библиографические ссылки

1. Turpin P.-Y., Chinsky L., Laigle A., Tsuboi M., Kincaid J.R., Nakamoto K. A porphyrin-DNA exciplex // Photochemistry and Photobiology. 1990. Vol. 51. P. 519–525.
2. Terekhov S.N., Chirvony V.S., Galievsky V.A. et al. Photoinduced Species of Cationic CoII Porphyrin in Complexes with AT-Containing Nucleic Acids Characterized by Resonance Raman and Transient Absorption Spectroscopies // Macroheterocycles. 2011. Vol. 4, P. 89-92.