

Механизм зависимости флуоресцентных свойств тетраарилтетрацианопорфиразина и его производных от вязкости

МЕХАНИЗМ ЗАВИСИМОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ТЕТРААРИЛТЕТРАЦИАНОПОРФИРАЗИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ОТ ВЯЗКОСТИ

Ивашин Н.В.

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

К настоящему времени предложены методы, позволяющие осуществлять динамический мониторинг изменения вязкости в клетках раковой опухоли животных в процессе фотодинамической терапии с целью контроля степени ее разрушения [1, 2]. В качестве фотосенсибилизатора с сенсорной функцией вязкости был предложен тетраарилтетрацианопорфиразин $Pz(Ph)_4(CN)_4$ и его производные [1]. Установлено, что такие соединения сочетают в себе функции фотосенсибилизатора и флуоресцентного сенсора, хорошо накапливаются в околядерной области опухолевых клеток и обладают фотодинамическим эффектом. Целью данной работы было установление механизма влияния вязкости на флуоресцентные свойства $Pz(Ph)_4(CN)_4$ и его модификаций на основе молекулярного моделирования их структуры в основном и в возбужденных состояниях с учетом макроскопических и специфических взаимодействий с растворителем.

С этой целью проведены квантово-химические расчеты конформационной структуры в основном и в возбужденных состояниях $Pz(Ph)_4(CN)_4$ и его производных. Показано, что в отсутствие специфических взаимодействий с растворителем для данных соединений характерна плоская структура макроцикла как в основном, так и в возбужденном S_1 -состоянии. Среди низколежащих возбужденных состояний отсутствуют таковые, заселение которых может приводить к тушению флуоресценции за счет заметного изменения положения фенильных колец относительно макроцикла по торсионной координате. Это позволяет исключить отнесение данных соединений к флуоресцентным роторам, как это предполагалось ранее. Установлено, что $Pz(Ph)_4(CN)_4$ и его производные в растворе образуют сольватные комплексы с кислородсодержащими молекулами растворителя (вода, метанол, этанол, глицерин, тетрагидрофуран) с участием атомов Н и N пиррольных и пирролениновых колец соответственно. Для данных комплексов характерно неплоскостное искажение макроцикла, которое существенно увеличивается в S_1 -состоянии и приводит к большим смещениям периферических заместителей перпендикулярно макроциклу. Конформационная динамика в S_1 -состоянии сопровождается уменьшением энергетического зазора $\Delta E(S_0-S_1)$, увеличением спин-орбитального взаимодействия между возбужденными состояниями, а также ангармоничности валентных NH-колебаний. Все эти факторы приводят к уменьшению времени жизни флуоресценции (τ_F) $Pz(Ph)_4(CN)_4$ и их производных в растворе, способствуют зависимости τ_F от вязкости среды.

Автор благодарит Вычислительный центр НАН Беларуси за предоставленную возможность проведения расчётов. Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций 1.8».

Библиографические ссылки

1. M. A. Izquierdo, A. Vyšniauskas, Lermontova S. A. et. al Dual use of porphyrazines as sensitizers and viscosity markers during photodynamic therapy // J. Mat. Chem. B. 2015. Voll. 3. P. 1089–1096.
2. Shimolina L.E., Izquierdo M.A., López-Duarte I. et. al. Imaging tumor microscopic viscosity *in vivo* using molecular rotors // Sci. Rep. 2017. 7, 41097; doi: 10.1038/srep41097.