

Проявление влияния атмосферного молекулярного кислорода на спектральные и фотофизические параметры металлопорфиринов

А. С. Старухин, А. А. Романенко, А. Ю. Ильин, Т. А. Павич

*Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: astar@ifanbel.bas-net.by*

При вариации парциального давления молекулярного кислорода в растворителях при комнатной температуре изучена зависимость люминесцентных и фотофизических параметров для ряда металлокомплексов порфиринов. Показано сильное возрастание интенсивности фосфоресценции и времени жизни для ряда металлопорфиринов при понижении концентрации кислорода в растворе. При постепенном понижении парциального давления кислорода в растворе зарегистрировано понижение эффективности генерации синглетного кислорода, а при давлении ниже 0,05 Атм продемонстрировано исчезновение генерации синглетного кислорода. Указанная зависимость напрямую указывает на снижение эффективности фотодинамического эффекта при понижении концентрации молекулярного кислорода в биологически важных растворах.

Ключевые слова: металлопорфирины; молекулярный кислород; парциальное давление; люминесценция; время жизни люминесценции; синглетный кислород.

Manifestation of the influence of atmospheric molecular oxygen on the spectral and photophysical parameters of metalloporphyrins

A. S. Starukhin, A. A. Romanenko, A. Yu. Ilyin, T. A. Pavich

*B. I. Stepanov Institute of Physics of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: astar@ifanbel.bas-net.by*

The dependence of the luminescent and photophysical parameters in case metallocomplexes of porphyrins have been recorded upon variation of the partial pressure of molecular oxygen in solvents at room temperature. A significant increasing of the phosphorescence intensities and values of lifetimes were estimated for metalloporphyrins upon decreasing oxygen concentration in the solution. The efficiency of singlet oxygen generation has been detected upon lowering of the partial pressure of oxygen in the solution. In particular, at pressures below 0.05 Atm, singlet oxygen generation disappears. This dependence directly indicates the lowering in the efficiency of the photodynamic effect upon decreasing molecular oxygen concentration in biologically important solutions.

Keywords: metalloporphyrins; molecular oxygen; partial pressure; luminescence; luminescence lifetime; singlet oxygen.

Введение

Соединения с порфириновыми макроциклами широко применяются в различных областях науки, техники и медицины. Порфирины используются для создания эффективных фотопреобразователей и элементов электронных устройств, а также применяются в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической и антимикробной терапии [1, 2]. Для комплексов ряда порфиринов с тяжелыми металлами Pd- и Pt- в растворах при комнатной температуре, как правило, регистрируется фосфоресценция [3] с достаточно низкими квантовыми выходами (до 10^{-4}) и длительно-

стью в несколько сотен нс. Относительно короткие времена жизни фосфоресценции для указанных соединений обусловлены тушением триплетных состояний данных соединений молекулярным кислородом, который всегда в определенной концентрации присутствует в растворителе при комнатной температуре. Как известно, молекулярный кислород является эффективным тушителем фосфоресценции молекул при комнатной температуре. Как можно было ожидать, концентрация молекулярного кислорода в растворителе оказывает существенное влияние на все спектральные и фотофизические параметры процессов с участием триплетных состояний молекул.

В настоящей работе представлены результаты исследований зависимости от концентрации молекулярного кислорода спектральных и фотофизических характеристик фосфоресценции, а также эффективности генерации люминесценции синглетного кислорода для ряда металлокомплексов порфиринов в растворах при комнатной температуре.

1. Объекты и методы исследований

В экспериментах были использованы металлокомплексы 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (М-ОЭП) и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (М-ТРП), структуры которых представлены на рис. 1.

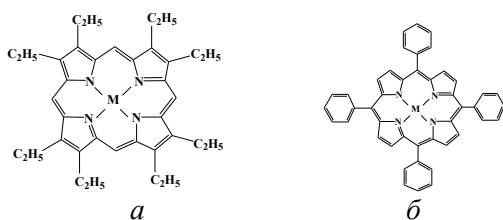


Рис. 1. Структурные формулы:
а – М-ОЭП; б – М-ТРП.
Здесь М – Zn- Pd- и Pt-

Спектры поглощения соединений были измерены на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus с использованием кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 см.

Регистрация спектров люминесценции и возбуждения люминесценции исследованных соединений была выполнена на спектрометре Fluorolog-3 фирмы HORIBA Scientific, США.

Люминесценция синглетного кислорода зарегистрирована с использованием спектрографа iHR 320 (HORIBA Scientific) с чувствительностью в спектральном диапазоне от 800 nm до 1700 nm, который входит в состав Fluorolog-3. Спектрограф iHR 320 был снабжен InGaAs ПЗС-линейкой Symphony II (HORIBA Scientific), охлаждаемой жидким азотом до 100 K.

Все спектры были измерены для разбавленных растворов исследованных соединений во избежание концентрационных эффектов. Оптическая плотность на длине волны возбуждения составляла менее 0.1.

Спектры были скорректированы на изменения интенсивности фотовозбуждения (лампа, монохроматор и решетка), а также на спектральную чувствительность системы регистрации (спектрограф и матрица). Синглетный кислород детектировали при регистрации спектров люминесценции для $^1\text{O}_2$ в области около 1275 nm для исследованных соединений в ряде растворителей.

Времена жизни триплетных состояний металлопорфиринов при различных парциальных давлениях молекулярного кислорода были измерены с использованием созданной установки лазерного флеш-фотолиза. Для фотовозбуждения образ-

цов (Pump) использовалось перестраиваемое по длинам волн узкополосное излучение лазера на красителях (полуширина полосы генерации не более 2 нм и энергия в импульсе до 1 мДж), которое перестраивалось в области от 380 нм до 550 нм. Для накачки лазера на красителях использовалось излучение лазера LQ629 (Solar-LS, Belarus) с длиной волны 355 нм (энергия в импульсе до 20 мДж) и минимальной длительностью импульса 12 нс. В качестве зондирующего излучения (Probe) использовалось широкополосное непрерывное излучение светодиода P005LC11 (China), который излучал световой поток 200 Лм с длиной волны 460 нм (полуширина линии 5 нм). Анализируемый сигнал проходил монохроматор МДР-3 и регистрировался ФЭУ R-928 (Hamamatsu, Japan). Затем анализируемый сигнал подавался на вход двухканального цифрового осциллографа BORDO-B421 с полосой пропускания 200 МГц. Временное разрешение установки было не хуже чем 30 нс.

Для экспериментов по изучению влияния давления молекулярного на люминесценцию металлопорфиринов была создана экспериментальная установка на базе форвакуумного насоса (минимальное остаточное давление $5 \cdot 10^{-3}$ Атм) и низкотемпературного крионасоса на базе оптического гелиевого криостата. Измерения вакуума проводилось датчиком BALZERS PIRANI TPR 010 с измерительной системой BALZERS PIRANI GAUGE TPG-030 (минимальное измеряемое давление 10^{-3} Атм). Изменение парциального давления кислорода осуществлялось при откачке пространства над замороженным раствором металлопорфирина до определенного давления. Затем раствор размораживался и приводился в контакт с откачанным пространством. Такая процедура повторялась при одном и том же давлении 5 раз. Затем для приготовленного при определенном давлении образца последовательно измерялись спектры люминесценции, возбуждения люминесценции, времена жизни триплетного состояния, а также регистрировалась люминесценция синглетного кислорода.

2. Результаты и обсуждение.

Спектры фосфоресценции металлопорфиринов с тяжелыми ионами демонстрируют сильную зависимость от концентрации молекулярного кислорода в растворе. На рис. 2 представлены спектры люминесценции Pd –OEP в толуоле при различных концентрациях кислорода в растворе толуола.

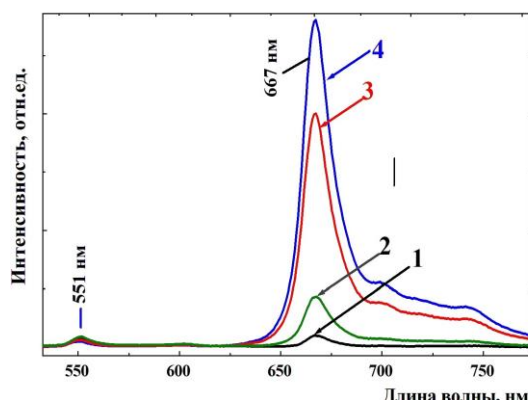


Рис. 2. Спектры люминесценции Pd-OEP при различных концентрациях молекулярного кислорода в толуоле при 300 К:

1 – при 1 атм; 2 – при 0,2 атм; 3 – при 0,07 атм; 4 – при 0,04 атм

Как видно из рис. 2, интенсивность флуоресценции с максимумом около 550 нм достаточно слабо реагирует на удаление из раствора молекулярного кислорода (интенсивность повышается в 2,5 раза). При этом интегральная интенсивность фосфоресценции (максимум около 667 нм) повышается в более чем в $9 \cdot 10^3$ раз.

Для комплекса Pt-TPP отсутствует флуоресценция и в спектре проявляется только фосфоресценция. На рис. 3 приведены спектры фосфоресценции указанного соединения при различных давлениях молекулярного кислорода в растворе толуола. Видно, что при 1 Атм интенсивность сигнала фосфоресценции мала (на рис. 3 спектр фосфоресценции усилен в 10 раз по отношению к реальной величине сигнала). Время жизни триплетного состояния составляет около $0,43 \cdot 10^{-6}$ с, полуширина линии $T_1 \rightarrow S_0$ чисто электронного перехода равна 14 нм, а интегральная интенсивность – $4 \cdot 10^5$ отн. ед.

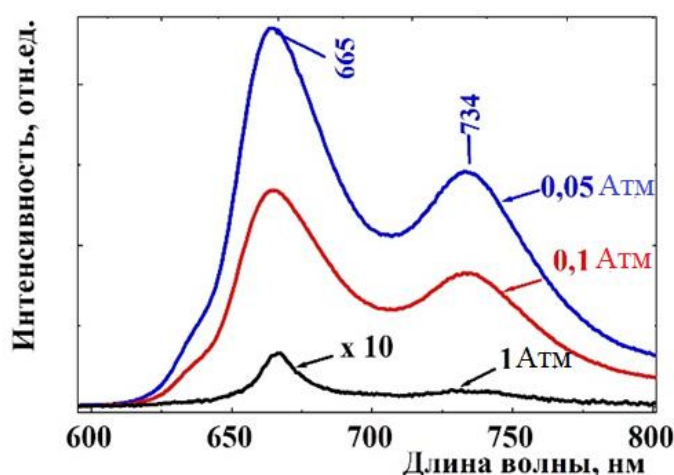


Рис. 3. Зависимость спектров фосфоресценции Pt-TPP от концентрации молекулярного кислорода в толуоле при 300 К

Величина интегральной интенсивности фосфоресценции при давлении кислорода 0,1 Атм уже имеет значение $3 \cdot 10^7$ отн. ед. и время жизни триплета $30 \cdot 10^{-6}$ с, что пропорционально коррелирует с соответствующими значениями при давлении 0,05 Атм. Полученные результаты по влиянию давления на интенсивность фосфоресценции металлопорфиринов в широком диапазоне демонстрируют их возможное использование для разработки оптических наносенсоров давления. При понижении давления молекулярного кислорода до 0,05 Атм интегральная интенсивность вырастает до $6 \cdot 10^7$ отн. ед., время жизни триплетного состояния увеличивается до $60 \cdot 10^{-6}$ с, а полуширина указанного перехода возрастает до 40 нм.

Представлялось актуальным проследить также влияние понижения концентрации молекулярного кислорода на эффективность генерации синглетного кислорода. Ранее нами было выполнено исследование процесса эффективности генерации синглетного кислорода для молекулы Pd-TPP в толуоле [4] и было показано, что при понижении парциального давления молекулярного кислорода приблизи-

тельно в 20 раз генерация синглетного кислорода исчезает. Нами на другом оборудовании были выполнены аналогичные эксперименты. Результаты экспериментов для соединения Pt-TPP в толуоле приведены на рис. 3.

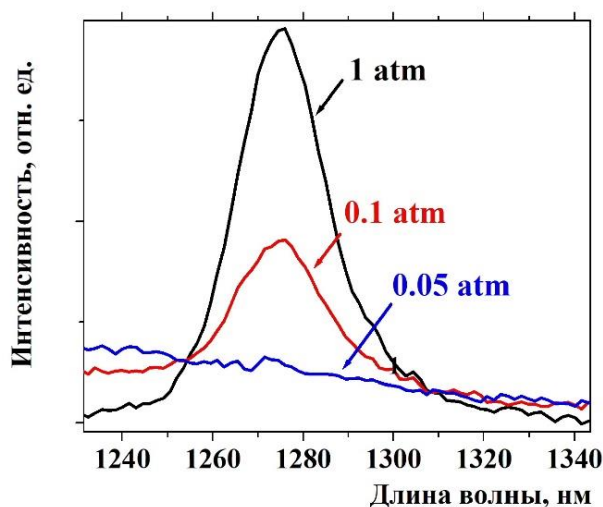


Рис. 3. Зависимость эффективности генерации синглетного кислорода от давления молекулярного кислорода для Pt-TPP в растворе при 300 К

Видно, что при понижении приблизительно в 20 раз (при давлении 0,05 Атм) генерация синглетного кислорода исчезает. Аналогичные эксперименты были выполнены для ряда свободных оснований порфиринов, металлокомплексов с ионами Mg-, Zn-, Pd-, Pt-, а также аналогичных фталоцианинов в различных растворителях привели практически к аналогичной зависимости генерации от концентрации молекулярного кислорода. Полученные результаты могут быть использованы для объяснения низкой эффективности использования фотосенсибилизаторов при лечении внутренних органов, где концентрация кислорода в крови и биологических жидкостях мала. Напротив, при лечении онкологических заболеваний на поверхности (в частности, кожные покровы) должен достигаться высокий эффект при фотодинамических методиках.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ “Конвергенция 2025”, задание 3.03.10 и ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», задание 1.8.

Библиографические ссылки

1. Porphyrin-based framework materials for energy conversion / J. Gu [et al.] // Nano Research Energy. 2022. V. 1. Art. № e9120009.
2. Park J. M. Applications of Porphyrins in Emerging Energy Conversion Technologies / J. M. Park, J. H. Lee, W.-D. Jang // Coordination Chemistry. Reviews. 2020. Vol. 407, № 4. P. 213157407.
3. Старухин А. С. Корреляция между эффективностью генерации синглетного кислорода и параметрами люминесценции фотосенсибилизаторов / А. С. Старухин, А. А. Романенко, В. Ю. Плавский // Оптика и спектр. 2022. Т. 130, № 5. С. 709–716.
4. Старухин А. С. Температурная зависимость генерации синглетного кислорода для различных фотосенсибилизаторов / А. С. Старухин, А. В. Горский, Я. З. Добковский // Известия РАН. Серия физическая. 2020. Т. 84, № 3. С. 345–350.