

Исследование спектральных и фотофизических характеристик молекулярных структур для создания бихромофорных комплексов

А. С. Старухин, В. С. Шершень, Т. А. Павич

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

Выполнены эксперименты по изучению спектральных и фотофизических параметров для молекулярных структур с химически активными группами в *мезо*-положениях порфириновых макроциклов, а также кетонных форм куркумина в различных растворителях при комнатной и низких температурах. Получены данные о положении синглетных и триплетных уровней порфириновы и куркуминовых соединений. На базе исследованных соединений возможно создание бихромофорных комплексов с эффективными процессами процессов переноса энергии. Связывание в один комплекс ряда различных хромофоров позволяет надеяться на эффективное использование созданных комплексов в медицине и фотобиологии.

Ключевые слова: порфирины с активными группами в *мезо*-положениях; куркумин: люминесценция; время жизни люминесценции; синглетный кислород.

Study of spectral and photophysical characteristics of molecular structures for the creation of bichromophoric complexes

A. S. Starukhin, V. S. Shershen', T. A. Pavich

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

The spectral and photophysical parameters for molecular structures with chemically active groups in the *meso*-positions of porphyrin macrocycles, as well as ketone forms of curcumin have been studied in different solvents at room and low temperatures. Data on the positions of the singlet and triplet levels of porphyrin and curcumin compounds were obtained. Based on the studied compounds, it is possible to create bichromophoric complexes with efficient processes of energy transfer. The formation of chemically conjugated complexes based on different chromophores may be potentially very effective for application in medicine and photobiology.

Keywords: porphyrins with active groups in *meso*-positions; curcumin: luminescence; luminescence lifetime; singlet oxygen.

Введение

Создание новых химически связанных мультихрофорных комплексов, является важным научным направлением в связи с применением указанных систем в различных областях науки, техники и медицины. В частности, порфириновые макроциклы интенсивно применяются в качестве эффективных фотосенсибилизаторов в процессах генерации синглетного кислорода для использования в фотодинамической терапии онкологических заболеваний [1, 2]. Представляется, что соединения, состоящие из порфиринового макроцикла, химически связанного с различными биологически активными природными соединениями, могут иметь широкое применение в биофизике и фотодинамической терапии. Одним из наиболее перспективных соединений представляется бихромофорный комплекс, состоящий из

порфиринового макроцикла (высокоэффективный фотосенсибилизатор) и химически связанного с ним куркумина, который обладает широким набором терапевтических применений. Для изучения процессов переноса энергии в бихромоформных комплексах порфиринов с другими хромофорами представлялось необходимым изучить фотофизические характеристики отдельно для порфиринов с активными химическими группами и, например, куркумины могут оказаться актуальными для использования в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической и антимикробной терапии.

В настоящей работе представлены результаты исследований спектральных и фотофизических параметров ряда соединений с химически активными группами в мезо-положениях порфиринового макроцикла, а также молекул кетонной формы куркумина в различных растворителях при комнатной и низких температурах.

1. Объекты и методы исследований

В экспериментах были использованы 5,10,15,20-тетракис (4-карбоксифенил)порфирина (М-ТСРР), а также 5,10,15,20-тетракис (4-аминофенил) порфирин (М-ТАРР), где где М – H_2 -, $Zn(II)$, $Pd(II)$, а также кетонной формы куркумина. Структуры перечисленных соединений представлены на рис. 1.

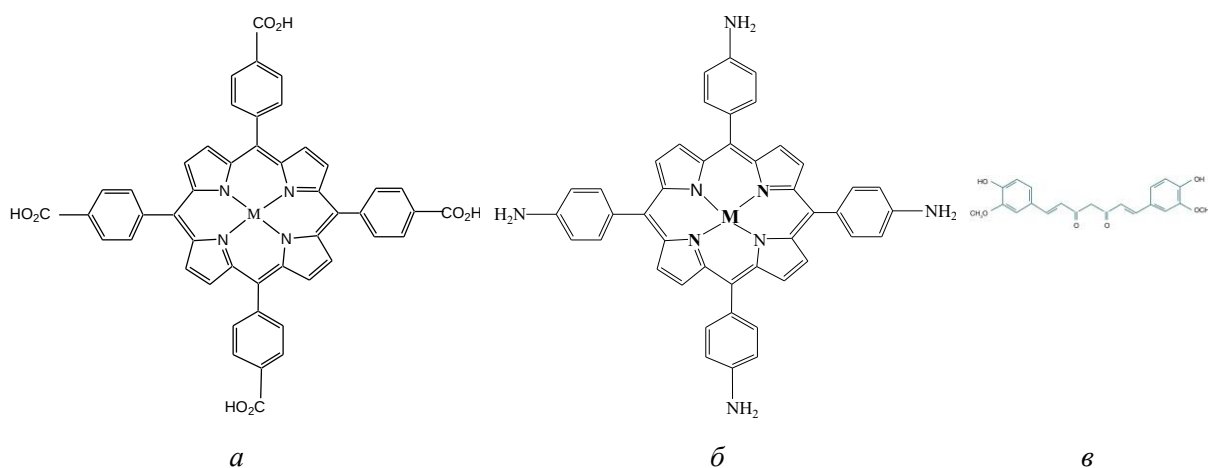


Рис. 1. Структурные формулы: а – М-ТСРР; б – М-ТАРР; в – куркумина

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. 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).

Времена жизни триплетных состояний металлопорфиринов при различных парциальных давлениях молекулярного кислорода были измерены с использова-

нием созданной установки лазерного флеш-фотолиза. Для фотовозбуждения образцов (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 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.

2. Результаты и обсуждение

Порфирины и их металлокомплексы с активными функциональными карбокси- и амино- группами могут быть использованы в качестве хромофоров при создании бихромофорных комплексов с куркумином, а также супрамолекулярных комплексов с циклическими полисахаридами. На рис. 2 представлены спектры люминесценции для исследованных соединений с карбокси- группами.

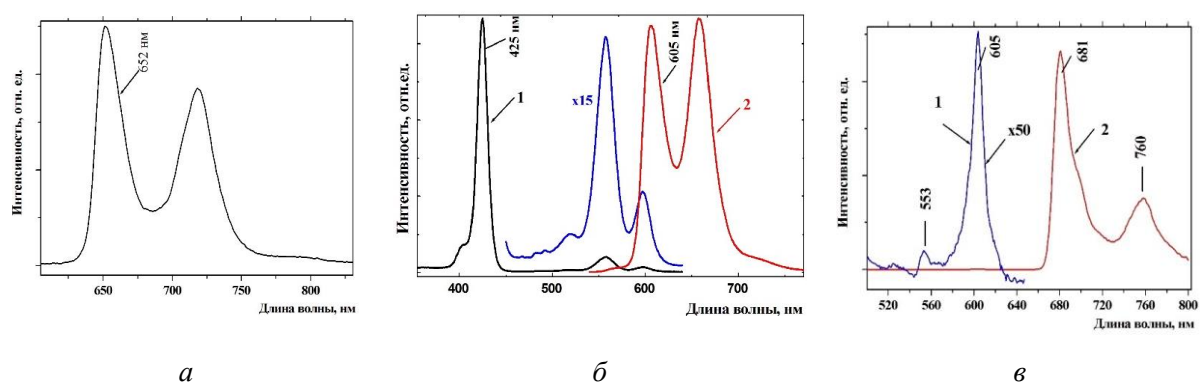


Рис. 2. Спектры люминесценции:

- a* – H_2 -ТСРР при 77 К, $\lambda_{\text{возб.}}=419$ нм;
- б* – Zn -ТСРР в этаноле при 300 К (1 – спектр возбуждения флуоресценции, $\lambda_{\text{рег.}}=660$ нм; 2 – спектр флуоресценции, $\lambda_{\text{возб.}}=425$ нм);
- в* – спектры люминесценции Pd -ТСРР при 77 К (1 – спектр флуоресценции; 2 – спектр фосфоресценции) при $\lambda_{\text{возб.}}=417$ нм

Максимумы полос в спектре флуоресценции H_2 -ТСРР расположены при 652 и 720 нм. Время жизни флуоресценции в случае H_2 -ТСРР составляет 10,0 нс, а квантовый выход имеет значение 0,085. Аналогичные параметры для Zn -ТСРР имеет следующие значения: время жизни флуоресценции составляет 2,2 нс, а квантовый выход флуоресценции – 0,033, а квантовый выход фосфоресценции – 0,0028 при длительности фосфоресценции – $26,8 \cdot 10^{-3}$ секунды. Нужно отметить, что спектральные данные для H_2 -ТСРР и H_2 -ТНРР практически одинаковы и поэтому все спектры будут приведены для только для H_2 -ТСРР. Положение максимума полосы

в области полосы Core в спектре поглощения H₂-TCPP близки к спектральной картине в спектрах порфиринов с арильными заместителями по мезо-положениям, например, тетрафенилпорфирина.

Спектры для соединений с амино- группами в составе порфиринового макроцикла (структура на рис. 2, б) подобны по форме для приведенных на рис. 2, но спектры поглощения и люминесценции М-ТАРР испытывают существенный сдвиг в длинноволновую область по сравнению со спектрами соединений с карбокси- группами в мезо-положениях.

Для набора синтезированных соединений были изучены скорости дезактивации энергии электронного возбуждения, выполнены измерения квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции, а также измерены времена жизни в синглетных и триплетных состояниях при 293 и 77 К.

Измерения квантовых выходов были выполнены относительным методом. В качестве стандарта для определения квантового выхода флуоресценции и фосфоресценции использовался раствор Zn-тетрафенилпорфирина в толуоле [3], для которого квантовый выход флуоресценции равен 0.03. Использовался раствор образца с оптической плотностью 0,1 при $\lambda_{\text{возб.}} = 550$ нм.

Спектральные и фотофизические характеристики металлокомплексов ряда порфиринов с различными функциональными заместителями

Соединение	Флуор, λ_{0-0} , нм 293 К	$\tau_{\text{флуор, нс}}$ 293 К	Флуор, λ_{0-0} , нм 77 К	Фосф., λ_{0-0} , нм 77 К	Z	Φ_{Fl} 293 К	Φ_{Ph} 77 К	$\tau_{\text{Ph, мсек}}$ 77 К
Zn-TAPP	624	1,7	621	814		0,048	$2,4 \cdot 10^{-3}$	16,0
Zn-TCPP	607	2,2	600	776		0,033	$2,8 \cdot 10^{-3}$	26,8
Pd-TCPP	550	1,2	553	683		$3 \cdot 10^{-4}$	0,28	1,4

Последовательное усложнение структуры (увеличение количества разветвленных заместителей, присоединенных к арильным группам в разных положениях порфиринового макроцикла) приводит к батохромному сдвигу спектров. Причиной батохромного сдвига спектров при увеличении дополнительных заместителей является увеличение энергии молекулярной орбитали a_{2u} и тогда ${}^1E(a_{2u}, e_g) < {}^1E(a_{1u}, e_g)$. При этом изменяются фотофизические свойства исследованных соединений. Например, при переходе от соединения Zn-TCPP к Zn-TAPP спектры поглощения и флуоресценции смещаются более чем на 20 нм.

Куркумин. Для куркумина (рис. 1, в) в кетонной форме были измерены спектры поглощения и люминесценции при комнатной температуре в ряде растворителей. Спектры поглощения и флуоресценции куркумина существенно смещаются в различных растворителях. Например, максимум спектра флуоресценции куркумина в изобутаноле смещается более чем на 40 нм в сторону больших значений длин волн по отношению к спектру того же соединения в ацетоне.

На рис. 3 приведены спектры возбуждения флуоресценции и спектры флуоресценции для кетонной формы куркумина при 293 К.

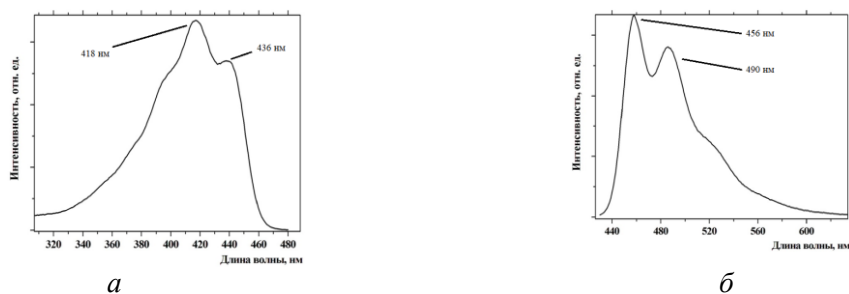


Рис. 3. а – спектр возбуждения флуоресценции для куркумина в толуоле ($\lambda_{\text{рег.}} = 488 \text{ нм}$) при 293 К;
б – спектр флуоресценции для куркумина ($\lambda_{\text{возб.}} = 422 \text{ нм}$) при 293 К

Спектры фосфоресценции куркумина при низких температурах позволили установить положение нижнего триплетного уровня. На рис. 4 представлены спектры куркумина в этаноле при 77 К.

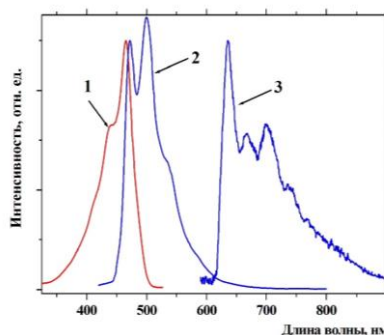


Рис. 4. Спектры куркумина в этаноле при 77 К;
1 – спектр возбуждения флуоресценции, $\lambda_{\text{рег.}} = 560 \text{ нм}$;
2 – спектр флуоресценции, $\lambda_{\text{возб.}} = 400 \text{ нм}$;
3 – спектр фосфоресценции, $\lambda_{\text{возб.}} = 465 \text{ нм}$

Переход к низким температурам приводит к существенному уменьшению полуширин полос с существенным неоднородным уширением в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции. Приведенные спектральные и фотофизические данные позволяют надеяться на эффективные процессы переноса энергии в мультимолекулярных комплексах, состоящих из химически связанных порфириновых макроциклов и молекул куркумина.

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. Habermeyer B., Guillard R. Some activities of Porphyrinoids in PDT, PIT and PDI. // Photochem. Photobiol. Sci.. 2018. V. 17. P.1675–1690.
 2. Some Natural Photosensitizers and Their Medicinal Properties for Use in Photodynamic / T. P. Kubrak [et al.] // Molecules. 2022. V. 47, 1192.
- 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.