

УДК 535.373:544.174

## ВЛИЯНИЕ ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕД НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ГИДРОФОБНЫХ ПОРФИРИНОВ

© 2022 г. А. С. Старухин<sup>1</sup>\*, Ю. Д. Король<sup>1</sup>, Т. А. Павич<sup>1</sup>, А. А. Романенко<sup>1</sup>, И. Л. Гайна<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Университет Бабес Болия, Факультет химии и химической инженерии, Клуж-Напока, Румыния

\*E-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 07.02.2022 г.

Принята к публикации 21.02.2022 г.

Предложена методика введения гидрофобных порфиринов с фенильными и алкильными заместителями в водные растворы с использованием полимерных мицелл. Показано, что влияние водного окружения отличается для соединений с различной структурой и зависит от природы используемого поверхностно-активного вещества.

DOI: 10.31857/S0367676522060278

### ВВЕДЕНИЕ

Порфирины и металлопорфирины и их аналоги являются хромофорами в составе таких биологически важных соединений как хлорофилл зеленых растений и гем крови (см. [1–3] и ссылки в них). Кроме того, указанные соединения могут быть использованы в качестве зондов при изучении разнообразных процессов внутри- и межмолекулярных взаимодействий, что обусловлено разнообразными спектральными и фотофизическими характеристиками этих соединений. Отметим, что простейшие порфирины и их металлокомплексы, как правило, являются гидрофобными, что не позволяет растворять и исследовать их свойства в водных средах [4, 5]. При предварительном растворении ряда порфиринов в относительно небольшом наборе органических растворителей возможно смешать эти растворы с водой в определенной пропорции, но при таком методе существенно изменяются их фотофизические и спектральные характеристики [6, 7]. В воде также могут растворяться катионные и анионные формы порфиринов, но это уже соединения со значительными изменениями структуры за счет присоединения дополнительных групп [8, 9].

Актуальность разработки методики растворения простейших порфириновых макроциклов в водных средах обусловлена использованием таких соединений в качестве эффективных фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии. Для таких применений порфириновые макроциклы должны быть растворены в воде или в фи-

зиологических растворах [10–12]. Для исследований эффектов плазмонного усиления сигналов органических соединений в спектроскопии комбинационного рассеяния и люминесценции также необходимо готовить растворы исследуемых соединений в водных средах. Такая необходимость обусловлена тем, что наночастицы благородных металлов, как правило, приготавливаются в водных растворах.

Целью данной работы являлось создание методик введения гидрофобных порфириновых макроциклов и их металлокомплексов в водные среды при использовании полимерных мицелл.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследованные порфириновые соединения: 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (М-ОЕР) и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (М-ТРР), где М соответствует H<sub>2</sub>, Mg, Zn, Pd и Pt, были синтезированы по модифицированным методикам [13, 14]. На рис. 1 представлены исследованные соединения и примененные полимерные мицеллы. Исследования поведения порфиринов с фенильными и алкильными заместителями (рис. 1а и 1б), а также их металлокомплексов с ионами Mg(II), Zn(II), Pd(II) и Pt(II) при использовании водно-мицеллярных систем ранее не проводились. Результаты по исследованиям указанных соединений в водно-мицеллярных средах сопоставлены с аналогичными данными для указанных порфириновых комплексов в ряде органических растворителей.

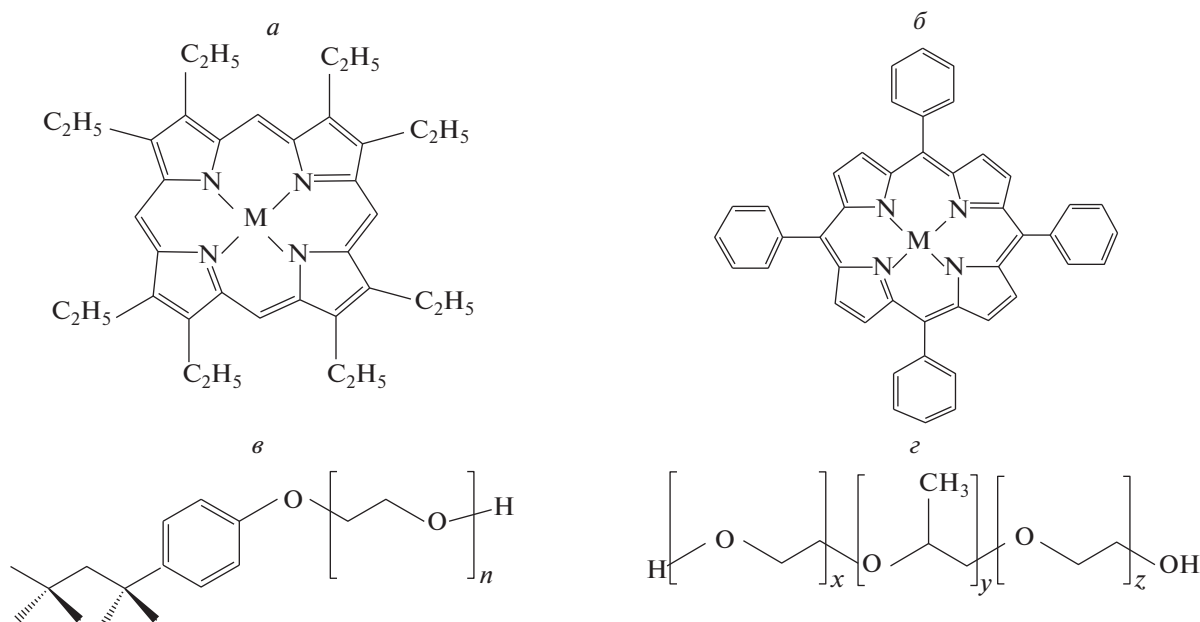


Рис. 1. Структурные формулы 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (M-OEP) (а); 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (M-TPP) (б); Тритон X-100 (в); плуроник F-127 (г); где M = H<sub>2</sub>, Mg, Zn, Pd и Pt.

В качестве мицеллообразующих веществ использовались поверхностно-активные вещества: Triton X-100 (CAS Number: 9036-19-5 “Sigma-Aldrich”) и Pluronic F-127 (CAS Number: 9003-11-6 “Sigma-Aldrich”). Triton X-100 – неионное поверхностно-активное вещество, с химической формулой C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>. Данное вещество состоит из гидрофобного (4-третоктилфенол) и гидрофильного (остатки оксида этилена) фрагментов, представляет собой вязкое (менее вязкий, чем неразбавленный глицерин), прозрачное при комнатной температуре вещество (рис. 1в). Pluronic F-127 – поверхностно-активное вещество, состоящее из 3 блоков (рис. 1г); два крайних блока носят названия поли(этилен оксид) и являются гидрофильными фрагментами, гидрофобный фрагмент находится в середине цепи и называется поли(пропилен оксид).

Приготовление раствора порфирина в водно-мицеллярной среде с использованием поверхностно-активной мицеллы Triton X-100 (TrX-100) состояло в растворении в жидком TrX-100 поликристаллов порфирина. Далее приготовленный раствор вещества в TrX-100 смешивался с дистиллированной водой (среда – H<sub>2</sub>O:TrX-100).

Раствор с использованием мицеллы Pluronic F-127 (PIF-127) приготавливался по методике, которая подробно описана в [15, 16]. Предварительно поликристаллы порфирина растворялись в органическом растворителе, а затем растворитель упаривался. Полученный твердый образец, состоящий

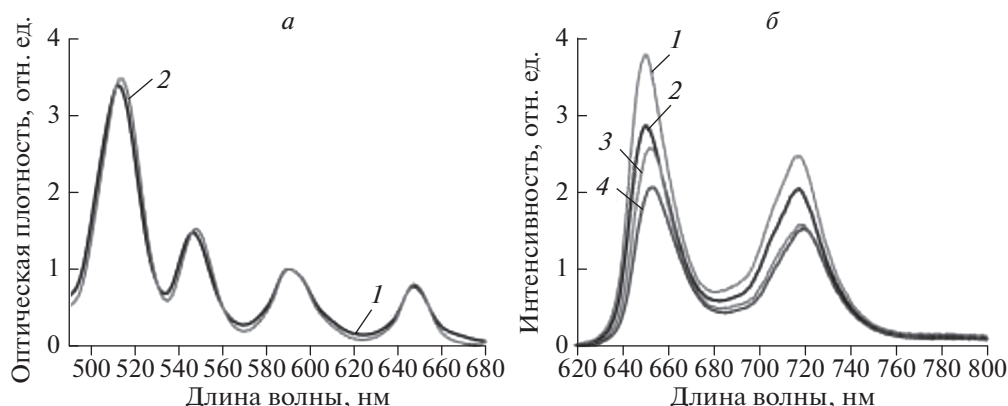
из полимера и порфирина, далее растворялся в дистиллированной воде (среда – H<sub>2</sub>O : PIF-127).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для полученных растворов порфиринов в двух водно-мицеллярных средах H<sub>2</sub>O : TrX-100 и H<sub>2</sub>O : PIF-127, а также в толуоле и тетрагидрофуране были измерены спектры поглощения и спектры флуоресценции. Определены квантовые выходы люминесценции, а также измерены времена жизни флуоресценции. Все исследования проводились при комнатной температуре. Спектры поглощения растворов были измерены с использованием двулучевого спектрофотометра Shimadzu UV-3600 Plus. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции были измерены с использованием спектрофлуориметра Fluorolog-3 фирмы HORIBA Scientific, США.

Известно, что 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (H<sub>2</sub>-TPP) и его металлокомплексы хорошо растворяются в органических растворителях (например, в тетрагидрофуране (ТГФ) и в толуоле).

Были исследованы спектральные характеристики H<sub>2</sub>-TPP и его металлокомплексов в водно-мицеллярных средах. На рис. 2 приведены нормированные на оптическую плотность первого электронно-колебательного перехода спектры поглощения H<sub>2</sub>-TPP в двух органических растворителях и в двух водно-мицеллярных средах: H<sub>2</sub>O : TrX-100 и H<sub>2</sub>O + Pluronic F-127. Как следует



**Рис. 2.** Спектры поглощения  $H_2$ -ТРР в толуоле (1) и в среде  $H_2O$ : TrX-100 (2) (а), а также спектры флуоресценции в органических растворителях:  $H_2$ -ТРР в ТГФ (1) и  $H_2$ -ТРР в толуоле (3), а также в водно-мицеллярных средах:  $H_2$ -ТРР в  $H_2O$  + Pluronic F-127 (2) и  $H_2$ -ТРР в  $H_2O$ : TrX-100 (4) (б).

из рис. 2а и 2б при использовании различных органических растворителей, а также водно-мицеллярных сред  $H_2O$ : TrX-100 и  $H_2O$ : PIF-127 не происходят сдвиги полос, уширение или иная деформация полос в спектрах поглощения и флуоресценции.

Спектры флуоресценции металлокомплексов ТРР с ионами Mg (II) (Mg-ТРР) и Zn(II) (Zn-ТРР) представлены на рис. 2а и 2б. Для Mg-ТРР характерно наличие батохромного сдвига при переходе от тетрагидрофурана (ТГФ) к водно-мицеллярным средам ( $H_2O$ : TrX-100 и  $H_2O$ : PIF-127) практически на 6 нм. Указанный эффект можно объяснить эффектом образования сольватированных форм Mg-ТРР с участием полярного растворителя (рис. 2а). Такие эффекты для комплексов порфиринов с ионами Mg (II) подробно рассмотрены в [18].

В спектрах флуоресценции Zn-ТРР при переходе от толуола к водно-мицеллярным средам ( $H_2O$ : TrX-100 и  $H_2O$ : PIF-127) наблюдается бато-

хромный сдвиг на 9–11 нм в зависимости от полосы, что тоже объясняется проявлением эффектов сольватации в [17].

Для тетрафенилпорфирина и его металлокомплексов были определены относительные квантовые выходы, представленные в табл. 1, а также измерены времена жизни флуоресценции (табл. 2). В качестве стандарта было использовано значение квантового выхода флуоресценции Zn-ТРР в толуоле, который приведен в [18].

Для всех веществ (тетрафенилпорфирин и его металлокомплексы) квантовый выход в водно-мицеллярной среде  $H_2O$ : TrX-100 увеличивается по отношению к органическим растворителям. Эти данные хорошо коррелируют с временами жизни указанных веществ: наблюдается увеличение времен жизни флуоресценции при переходе от органического растворителя к среде  $H_2O$ : TrX-100. При переходе к  $H_2O$ : PIF-127 квантовый выход для  $H_2$ -ТРР и Mg-ТРР уменьшается, а для Zn-ТРР

**Таблица 1.** Квантовые выходы люминесценции для  $H_2$ -ТРР, Zn-ТРР, Mg-ТРР в различных растворителях

Вещество	Растворитель	Длина волны возбуждения, нм	Квантовый выход, %
$H_2$ -ТРР	ТГФ	590	$8.6 \pm 0.6$
	Толуол	590	$7.9 \pm 0.3$
	$H_2O$ : TrX-100	590	$10.4 \pm 0.6$
	$H_2O$ : PIF-127	590	$8.1 \pm 0.1$
Mg-ТРР	ТГФ	570	$13.1 \pm 1.0$
	$H_2O$ : TrX-100	570	$14.2 \pm 1.1$
	$H_2O$ : PIF-127	565	$8.1 \pm 0.3$
Zn-ТРР	Толуол	550	3.0
	$H_2O$ : TrX-100	560	$3.5 \pm 0.3$
	$H_2O$ : PIF-127	560	$3.3 \pm 0.3$

**Таблица 2.** Времена жизни флуоресценции  $H_2$ -TRP, Zn-TRP, Mg-TRP в различных растворителях

Вещество	Растворитель	Время жизни, нс
$H_2$ -TRP	ТГФ	$9.75 \pm 0.07$
	$H_2O$ : TrX-100	$12.37 \pm 0.07$
	$H_2O$ : PlF-127	$10.34 \pm 0.08$
Mg-TRP	ТГФ	$5.93 \pm 0.05$
	$H_2O$ : TrX-100	$8.26 \pm 0.06$
Zn-TRP	Толуол	$1.86 \pm 0.03$
	$H_2O$ : TrX-100	$1.95 \pm 0.02$
	$H_2O$ : PlF-127	$1.52 \pm 0.03$

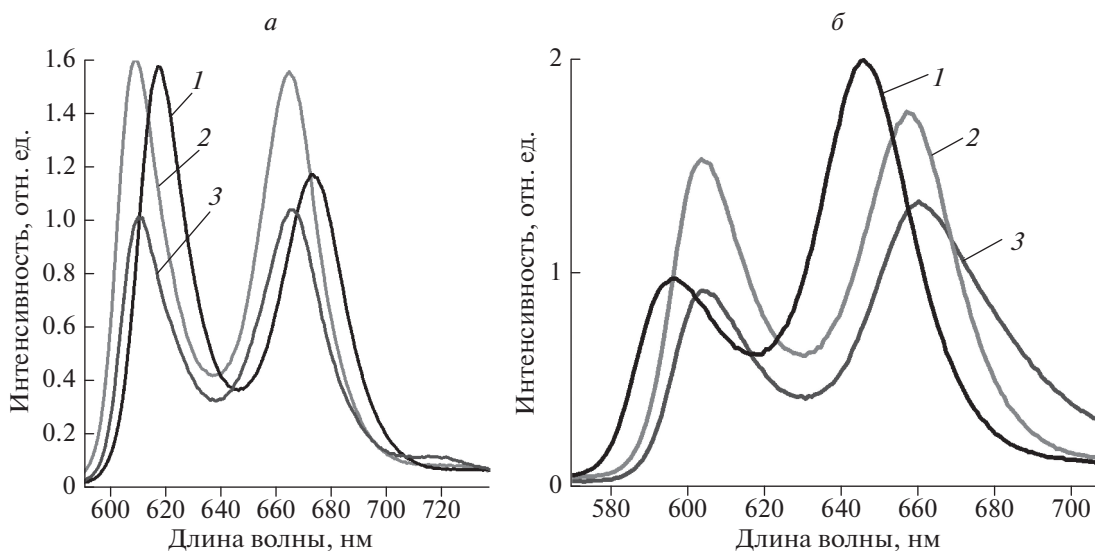
наблюдается небольшое увеличение. Времена жизни флуоресценции  $H_2$ -TRP и Zn-TRP в  $H_2O$  : TrX-100 больше, чем в  $H_2O$  : PlF-127, что хорошо согласуется с представленными квантовыми выходами для указанных соединений.

Рассмотрим влияние водно-мицеллярных сред на металлокомплексы октаэтилпорфирина с ионами Zn(II) и Pd(II). В спектрах поглощения Zn-ОЕР в ТГФ проявляются максимумы при 407, 537, 573 нм, в среде  $H_2O$  : TrX-100 при 410, 537, 574 нм, соответственно. Таким образом, для водно-мицеллярной среды происходит bathochromный сдвиг спектра не более чем 3 нм. Уширения и деформации полос не наблюдается. Значительного изменения спектра флуоресценции при переходе от ТГФ к  $H_2O$  : TrX-100 не происходит. Наблюдается только небольшое уменьшение интенсивно-

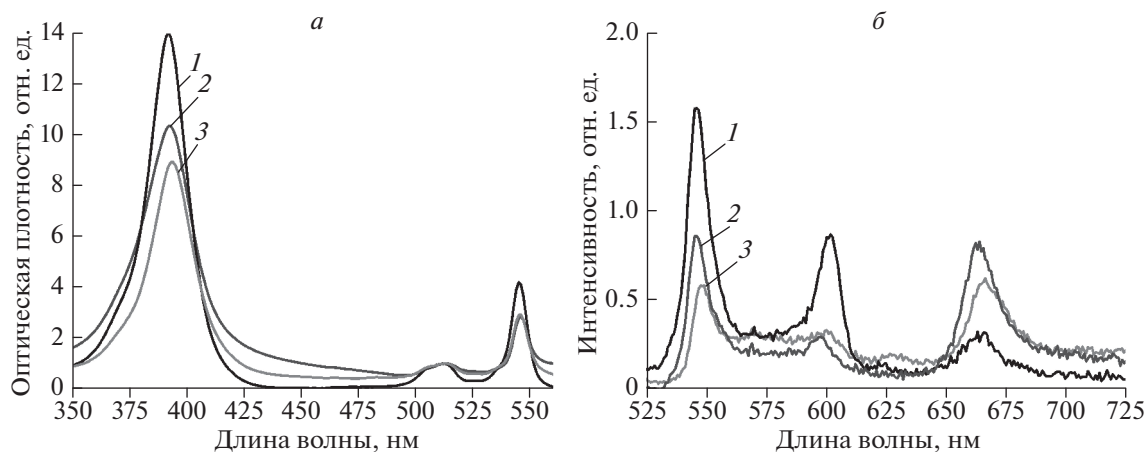
сти флуоресценции и небольшой bathochromный сдвиг спектра на 2 нм.

Для количественной характеристики изменений параметров флуоресценции ОЕР и Zn-ОЕР были измерены относительные квантовые выходы флуоресценции и времена жизни флуоресценции. Для ОЕР при переходе от органического растворителя (тетрагидрофуран) к среде  $H_2O$  : TrX-100 квантовый выход флуоресценции уменьшается практически в два раза, тогда как в случае Zn-ОЕР падение квантового выхода незначительно. Представленные данные показали, что влияние водного окружения отличается для соединений с различной структурой и зависит от используемого поверхностно-активного вещества.

Спектр поглощения для Pd-ОЕР состоит из 3 полос (рис. 4а), максимумы которых не смещаются при переходе от органического растворителя к водно-мицеллярным средам. Спектры люминесценции Pd-ОЕР представлены на рис. 4б, при возбуждении спектров в области около 510 нм. Область спектра от 530 до 615 нм соответствует флуоресценции Pd-ОЕР, а спектр в области 615–690 нм принадлежит фосфоресценции Pd-ОЕР. Известно, что для порфиринов с ионом Pd(II) даже при комнатных температурах удается наблюдать фосфоресценцию. Из представленных спектров на рис. 4б видно, что самая интенсивная флуоресценция наблюдается для Pd-ОЕР в органическом растворителе ТГФ, но фосфоресценция имеет в этом растворителе самую низкую интенсивность. В водно-мицеллярных средах интенсивность флуоресценции значительно снижается, в то время как фосфоресценция увеличивается в несколько раз. Одна из причин увеличения фосфо-



**Рис. 3.** Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) Zn-TRP в органических растворителях и в водно-мицеллярных средах: Zn-TRP в  $H_2O$  + Pluronic F-127 (1), Zn-TRP в  $H_2O$  : TrX-100 (2) и Zn-TRP в толуоле (3).



**Рис. 4.** Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) Pd-ОЕР в органических растворителях и в водно-мицеллярных средах: Pd-ОЕР в ТГФ (1), Pd-ОЕР в  $H_2O$  + Pluronic F-127 (2) и Pd-ОЕР в  $H_2O$  : TrX-100 (3).

ресценции – мицеллярное окружение не дает молекулярному кислороду в растворе подойти достаточно близко для тушения флуоресценции Pd-ОЕР.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования продемонстрирована возможность введения свободных оснований и металлокомплексов гидрофобных порфиринов (тетрафенилпорфирин, октаэтилпорфирин) в водные среды при использовании полимерных мицелл. При этом не происходит кардинальных изменений в спектрах поглощения и флуоресценции (относительных интенсивностей полос, спектральных положений и т.д.) по отношению к спектрам указанных соединений в органических растворителях. Применение используемых в работе методик введения гидрофобных веществ в водные среды позволяет избежать образования агрегатов. Установлено, что при введении комплексов тетрафенилпорфирина в среду  $H_2O$  : TrX-100 происходит увеличению квантового выхода в 1.2 раза для  $H_2$ -ТРР и в 1.17 раза для  $Zn$ -ТРР, тогда как для Pd-ТРР переход к водно-мицеллярной среде  $H_2O$  : TrX-100 сопровождается уменьшением квантового выхода флуоресценции более чем в 3 раза по отношению к аналогичным величинам в органических растворителях. Для Mg-ОЕР наблюдается увеличение квантового выхода флуоресценции для среды  $H_2O$  : TrX-100 и сильное падение (в 4 раза) квантового выхода для среды  $H_2O$  : Pluronic F-127 по отношению к органическому растворителю (тетрагидрофуран). Выявлено, что при переходе к водно-мицеллярным средам времена жизни флуоресценции увеличивались для всех веществ. Времена жизни флуоресценции для исследованных соединений в среде  $H_2O$  : TrX-100

имели большие значения, чем в  $H_2O$  : Pluronic F-127. Результаты выполненных экспериментов продемонстрировали, что квантовые выходы и времена жизни флуоресценции существенно отличаются для различных соединений и зависят от используемого поверхностно-активного вещества.

Исследование поддержано Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект № Ф20РА-013) и ГНПИ “Конвергенция-2025” 3.03.10.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Habermeyer B., Guillard R.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. P. 1675.
2. *De S., Devic T., Fateeva A.* // Dalton Trans. Royal Soc. Chem. 2021. V. 50. No. 4. P. 1166.
3. *Chen J., Zhu Y., Kaskel S.* // Angew. Chem. 2021. V. 60. P. 5010.
4. *Nishie H., Kataoka H., Yano S. et al.* // Oncotarget. 2016. V. 7. No. 45. Art. No. 74259.
5. *Zhang G., Zhu H., Chen M. et al.* // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. Art. No. 15912.
6. *Kavelin V., Fesenko O., Dubyna H. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 197.
7. *Starukhin A., Apyari V., Gorski A. et al.* // EPJ Web Conf. 2019. V. 220. Art. No. 03003.
8. *Кнюкшито В.Н., Старухин А.С., Крук Н.Н. и др.* // Журн. прикл. спектроск. 2017. Т. 84. № 6. С. 877; *Knyukshito V.N., Starukhin A.S., Kruk M.M.* // J. Appl. Spectrosc. V. 84. No. 6. P. 960.
9. *Ahmadi E., Ramazani A., Hamdi Z. et al.* // Silicon. 2015. V. 7. P. 323.
10. *Sun Y., Geng X., Wang Y. et al.* // ACS Pharmacol. Transl. Sci. 2021. V. 4. No. 2. P. 802.
11. *Pham Th., Nguyen V., Choi Y. et al.* // Chem. Rev. 2021. V. 121. No. 2. Art. No. 13454.
12. *Kataoka H., Nishie H., Tanaka M. et al.* // J. Clin. Med. 2021. V. 10. No. 4. P. 841.

13. *Sessler J., Mozaffari A., Johnson A.* // *Org. Synth.* 2003. V. 70. P. 68.
14. *Adler A., Longo F., Finarelli J. et al.* // *J. Org. Chem.* 1967. V. 32. No. 2. P. 476.
15. *Соловьева А.Б., Мелик-Нубаров Н.С., Аксенова Н.А. и др.* // *Журн. физ. хим.* 2006. Т. 80. № 1. С. 124; *Solov'eva A.B., Melik-Nubarov N.S., Aksenova N.A.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2006. V. 80. No. 1. P. 137.
16. *Hait S.K., Moulik S.P.* // *J. Surfactants Deterg.* 2011. V. 4. No. 3. P. 303.
17. *Старухин А.С., Горский А.В., Кияк М.З.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2018. Т. 82. № 12. С. 1722; *Starukhin A.S., Gorski A.V., Kijak M.Z.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2018. V. 82. No. 12. P. 1560.
18. *Зенькевич Э.И., Сагун Е.И., Кнюкшто В.Н. и др.* // *Журн. прикл. спектроск.* 1996. Т. 63. № 4. С. 599; *Zen'kevich, E.I., Sagun E.I., Knyukshto V.N. et al.* // *J. Appl. Spectrosc.* 1996. V. 63. No. 4. P. 502.

## Effect of water-micellar solvents on spectral and photophysical parameters of hydrophobic porphyrins

A. S. Starukhin<sup>a, \*</sup>, Yu. D. Korol'<sup>a</sup>, T. A. Pavich<sup>a</sup>, A. A. Ramanenka<sup>a</sup>, L. I. Gaina<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Stepanov Institute of Physics, NAS of Belarus, Minsk, 220072 Belarus*

<sup>b</sup> *Babes Bolyai University, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Cluj-Napoca, RO-400084 Romania*

\*e-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by

A technique for the dissolution of hydrophobic porphyrins with phenyl and alkyl substituents into water upon using polymeric micelles has been proposed. The effect of the aqueous environment is substantially differing for the compounds under study and on the nature of the water-micellar mixtures which were used.