ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2021, том 55, № 1, с. 98–100

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОНИКА

УДК 544.523.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОРФИРИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ С НИТРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ

© 2021 г. А. Е. Егоров[a], *, А. А. Костюков[a], В. М. Алпатова[b], В. А. Ольшевская[b], В. А. Кузьмин[a]

[a] *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия*

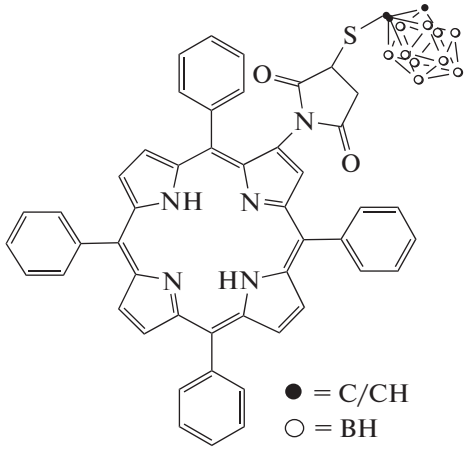
[b] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия*

**E-mail: ae.yegorov@gmail.com*

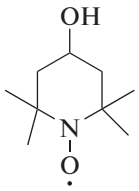
Поступила в редакцию 25.08.2020 г.
После доработки 26.08.2020 г.
Принята к публикации 02.09.2020 г.

DOI: 10.31857/S0023119321010101

Порфирины и родственные соединения находят широкое применения как наноматериалы [1], органические солнечные батареи [2], применяются для лечения различных кожных заболеваний [3], а также как фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии рака (**ФДТ**) [4, 5]. Ряд соединений уже одобрены для применения в клинической практике [6]. Одним из методов повышения эффективности действия молекул (фотосенсибилизаторов) применяемых при проведении ФДТ, является химическая модификация исходных молекул, направленная на улучшение фотодинамических свойств молекул, повышения биодоступности и понижения их системной (темновой) токсичности. В данной работе был исследован тетрафенилпорфирин, содержащий карборанилсукцинимидный заместитель в бета-положении порфиринового макроцикла. Ранее было показано, что карборановые производные порфиринов показывают более высокую противоопухолевую активность нежели их неборированные аналоги [7]. Взаимодействие молекул фотосенсибилизаторов со стабильными радикалами представляет интерес из-за усиления интеркомбинационной конверсии в результате действия парамагнитной частицы (нитроксильного радикала). В работе [8] был исследован конъюгат нафталиндиимидного производного с (2,2,6,6–тетраметилпиперидин-1-ил) оксилом (**TEMPO**). В результате ковалентной сшивки хромофора со стабильным радикалом, свойства полученного соединения демонстрируют эффект аналогичный эффекту тяжелого атома. Представляет интерес изучение взаимодействия молекул тетрапирролов и стабильных радикалов для возможного последующего создания новых перспективных молекул фотосенсибилизаторов.



P



TEMPOL

В представленной работе было изучено взаимодействие триплетного состояния соединения 2-{3-[(*o*-карборан-1'-ил)тио]пирролидин-2,5-дион-1-ил}-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (**P**), синтезированного согласно [9], со стабильным нитроксильным радикалом (**^{2}R**) 4-гидрокси-2,2,6,6-тетрапиперидин-1-оксилом (**TEMPOL**) (“Sigma-Aldrich”, США) методом импульсного фотолиза. Спектры поглощения регистрировались с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC в кварцевых кюветах (1 × 1 см). Кинетика гибели триплетных состояний и триплет-триплетные спектры поглощения соединения **P** были получены на установке импульсного фотолиза с использованием кварцевой кюветы с длиной оптического пути 20 см и Хе лампы с энергией вспышки 80 Дж (15 мкс) [10]. Эксперименты проводили с использованием этанола и толуола как растворителей. Перед фотовозбуждением все растворы дегазировали вакуумированием. Фото-

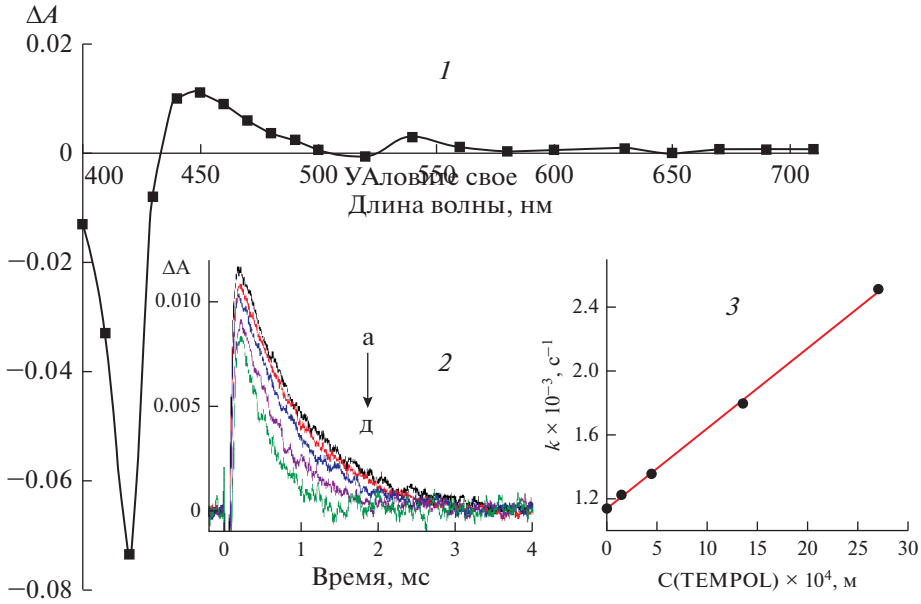


Рис. 1. (*1*) Дифференциальный спектр триплетного состояния ^{3}**P** в этаноле ([P] = 1 × 10^{-7} М), 300 мкс после вспышки. (*2*) Кинетика гибели триплетного состояния ^{3}**P** (на 440 нм) при различных концентрациях ^{2}**R** × 10^4 М: а – 0, б – 1.5, в – 4.5, г – 13.5, д – 27.0. (*3*) Зависимость константы скорости гибели триплетного состояния ^{3}**P** от концентрации ^{2}**R**.

возбуждение проводилось через стеклянные оптические фильтры ЖС18 (пропускание > 500 нм). Регистрация поглощения проводилась с помощью фотоумножителя ФЭУ-38 (МЭЛЗ, СССР).

При прямом фотовозбуждении раствора соединения **P** (1 × 10^{-7} М) в этаноле наблюдается выцветание в области 420 нм, соответствующее выцветанию синглетного состояния в полосе Соре. Поглощение триплетного состояния ^{3}**P** наблюдается в области 440–500 нм и 540 нм (рис. 1, *1*). Гибель триплетного состояния происходит по реакции первого порядка k_T = (1.15 ± 0.1) × 10^3 c^{-1}. (рис. 1, *2*а). Добавление ^{2}**R** в концентрациях (1.5–27.0 × 10^{-4} М) приводит к тушению триплетного состояния ^{3}**P** (рис. 1, *2*б–д). Константа тушения k_q = (5.0 ± 0.5) × 10^5 M^{-1} c^{-1} была рассчитана из графика зависимости константы псевдо-первого порядка скорости гибели триплетного состояния $k = k_T + k_q$ [^{2}**R**] от концентрации ^{2}**R** (рис. 1, *3*)

$$^3\mathbf{P} + {}^2\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{P} + {}^2\mathbf{R} \quad (k_q).$$

Одним из способов деактивации триплетного состояния соединения **P** является перенос энергии на молекулу нитроксильного радикала. Ранее было показано, что для эффективного переноса энергии на радикал, необходимо чтобы энергия триплетного T_1 уровня донора была больше 18000 $см^{-1}$ [12]. Для тетраарилпорфиринов энергия триплетного T_1 уровня как правило ниже T_1 уровня антрацена (E_T < 14700 $см^{-1}$) [13]. Ввиду большой разницы между энергетическими уровнями возбужденных состояний ^{3}**P** и ^{2}**R**, перенос энергии между ними представляется маловероятным. Вторым путем деактивации триплетного состояния является реакция переноса электрона с участием молекулы нитроксильного радикала как донора электрона. На примере взаимодействия нитроксильного радикала и триплетного состояния бискарбоцианинового красителя был доказан перенос электрона, который приводит к разрушению хромофорной системы последнего [11]. В процессах переноса электрона, константа тушения триплетного состояния определяется сродством к электрону молекулы красителя, энергией триплетного состояния и зависит от диэлектрической постоянной растворителя [14]. Для оценки роли данного механизма тушения триплетного состояния порфирина, была получена константа его тушения в низкополярном растворителе – толуоле k_q = (2.8 ± 0.3) × 10^5 M^{-1} c^{-1}. Значение экспериментально полученных констант тушения k_q триплетных состояний молекул **P** нитроксильным радикалом примерно на 4 порядка меньше диффузионной константы скорости в этаноле при комнатной температуре (k_{diff} = = 5.5 × 10^9 M^{-1} c^{-1}). Сопоставимые значения констант тушения в этаноле (ε = 24.5) и толуоле (ε = 2.38) показывают, что процесс переноса электрона, как путь деактивации триплетного состояния молекулы порфирина, не играет заметной роли. Полученные результаты согласу-

ются с работой [14], где было показано слабое влияние эффекта растворителя для молекул с низким положением T_1 уровня. Для ароматических углеводородов было показано [12], что доминантным путем деактивации триплетных состояний при взаимодействии с нитроксильным радикалом в случае низких значений ($E_T < 14700$ см$^{-1}$) энергии триплетных уровней молекул донора является ускорение интеркомбинационного перехода в результате обменного взаимодействия.

Таким образом, в отличие от взаимодействия триплетного состояния бискарбоцианинового красителя с радикалом, механизм тушения триплетного состояния порфирина нитроксильным радикалом заключается в ускорении интеркомбинационной конверсии при взаимодействии электронных оболочек триплетного состояния ^{3}**P** и радикала, которое приводит к образованию основного синглетного состояния молекулы порфирина.

БЛАГОДАРНОСТИ

Спектрально-кинетические измерения производились на базе центра коллективного пользования “Новые материалы и новые технологии” ИБХФ РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Синтез исходного соединения выполнен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Спектрально-кинетические и фотохимические исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда, Соглашение № 18-13-00463.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhang W., Xing L., Wang H., Liu X., Feng Y., Gao C.* // Langmuir. 2015. V. 31. P. 4330.
2. *Mahmood A., Hu J.-Y., Xiao B., Tang A., Wang X., Zhou E.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 16769.
3. *Annunzio S., Costa N., Mezzina R., Graminha M., Fontana C.* // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. P. 3861.
4. *Agostinis P., et al.* // CA Cancer J. Clin. 2011. V. 61. № 4. P. 250.
5. *Allison R., Sibata C.* // Photodiagnosis Photodyn Ther. 2010. V. 7. № 2. P. 61.
6. *Abrahamse H., Hamblin M.* // Biochemical Journal. 2016. V. 473. P. 347.
7. *Moisenovich M., Ol’shevskaya V., Rokitskaya T. et al.* // PLoS ONE. 2010. V. 5. № 9. P. 12717.
8. *Wang Z., Gao Y., Hussain M. et al.* // Chemistry – A European Journal. 2018. V. 24. № 70. P. 18663.
9. *Ol'shevskaya V., Alpatova V., Radchenko A. et al.* // Dyes and Pigments. 2019. V. 171. P. 107760.
10. *Egorov A., Kostyukov A., Nekipelova T. et al.* // High Energy Chem. 2020. V. 54. P. 142.
11. *Kostyukov, A., Nekipelova, T., Borissevitch, I. et al.* // High Energy Chem. 2019. V. 53. P. 87.
12. *Kuzmin V., Tatikolov A.* // Chemical Physics Letters. 1978. V. 53. № 3. P. 606.
13. *Harriman A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1981. V. 77. P. 1281.
14. *Gijzeman O., Kaufman F., Porter G.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1973. V. 69. P. 727.