# \_ НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ \_\_\_\_ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.165

# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ 15-КРАУН-5-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНАТОВ ГАЛЛИЯ(III) И ИНДИЯ(III)

© 2020 г. А. Ю. Чернядьев<sup>1, \*</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991 Россия \*e-mail: chernyadyev@mail.ru Поступила в редакцию 19.02.2020 г. После доработки 02.04.2020 г. Принята к публикации 09.04.2020 г.

Получены новые *мезо*-тетра(бензо-15-краун-5)порфинаты индия(III) и галлия(III). Строение комплексов установлено по данным спектральных методов. Проведен сравнительный анализ люминесцентных свойств новых соединений при температуре 298 и 77 К. Установлено, что при температуре 298 К краун-порфиринаты индия(III) и галлия(III) проявляют флуоресцентные свойства, а фосфоресцентное свечение при данной температуре полностью отсутствует у обоих комлексов. При температуре жидкого азота (77 К) оба комплекса обладают как флуоресцентным, так и фосфоресцентные свечением. Полученные соединения могут представлять интерес как люминесцентные сенсоры температуры по соотношению интенсивности переходов флуоресценции и фосфоресценции в диапазоне 77–203 К. Энергетическое положение триплетных уровней молекул краун-порфиринатов индия(III) и галлия(III) указывает на способность новых соединений генерировать синглетный молекулярный кислород. Новые соединения, очевидно, могут представлять интерес и как фотосенсиблизаторы для ФДТ опухолей.

DOI: 10.31857/S0044185620050071

#### введение

Краунзамещенные порфирины представляют интерес как соединения, способные образовывать супрамолекулярные ассоциаты с катионами щелочных и щелочноземельных металлов, катионом аммония [1, 2], а также и с нейтральными молекулами, такими как фуллерены [3]. Супрамолекулярные ассоциаты краун-порфиринов с катионами металлов могут представлять интерес как перспективные соединения для транспорта катионов металлов через клеточную мембрану [4], а ассоциаты краун-порфиринатов металлов с фуллеренами представляют интерес как активные компоненты композиционных фотовольтаических преобразователей [3, 5]. Ранее нами было установлено, что краун-порфиринаты родия(III), палладия(IV) со средним по величине "эффектом тяжелого атома" в полимерной основе (полистирол) обладают свойствами люминесцентных сенсоров температуры по изменению соотношения интенсивности фосфоресцентного и флуоресцентного свечения молекул [6, 7]. Такие композиционные материалы (порфиринат металла в полистироле) можно наносить на поверхность исследуемых объектов при условии химического сродства полимерной основы по отношению к исследуемой поверхности. Также возможно нанесение молекул порфирината металла без полимерной основы на поверхность пористых материалов (глина) или имеющих сложный рельеф поверхности с углублениями (силикагель), в которых могут разместиться молекулы краунпорфирината металла, которые представляют собой диски диаметром ~2.5 нм. Однако без полимерной основы приходится решать проблему контакта кислорода воздуха с молекулами красителя путем вакуумирования образца или помещения в атмосферу инертного газа. Диапазон измеряемых температур с помощью краун-порфиринатов палладия(IV) и родия(III) в полистироле оказался весьма широким - от 77 до 358 К, что позволяет использовать такие сенсоры в условиях Арктики, а также для анализа температуры микро- и нанообъектов с помощью люминесцентного микроскопа [6, 7]. Определенный интерес представляет анализ люминесцентных свойств менее токсичных и более доступных краунпорфиринатов металлов непереходного ряда, обладающих сопоставимым по величине "эффектом тяжелого атома" по сравнению с катионами Pd<sup>4+</sup> и Rh<sup>3+</sup>. В данной работе нами были получены новые 15-краун-5-замещенные порфиринаты металлов непереходного ряда — индия(III) и галлия(III), установлено строение новых соединений и проведен анализ люминесцентных свойств новых соединений в растворе диметилформамида при 298 К и в полимерной основе (полистирол) в диапазоне температур 77–298 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, порфиринаты галлия(III) можно получить при кипячении свободного основания порфирина и хлорида галлия(III) в диметилформамиде [8], однако реакция осложняется образованием хлорината галлия(III), что снижает выход целевого продукта. Аналогичная проблема возникает при получении порфиринатов индия(III) методом кипячения исходного свободного основания порфирина и хлорида индия(III) в диметилформамиде или феноле [9]. Авторами работ [10, 11] был предложен альтернативный метод получения порфиринатов галлия(III)

и порфиринатов индия(III), который не осложнен побочным образованием хлоринов и позволяет получать порфиринаты данных металлов с выходом, близким к количественному. В данном методе в качестве растворителя применяется vксусная кислота, обладающая более низкой темпераутрой кипения по сравнению с диметилформамидом или фенолом, в качестве основания для нейтрализации образующихся в ходе реакции сильных кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) применяется ацетат натрия [10, 11]. Для получения 15-краун-5-замешенных порфиринатов галлия(III) и индия(III) нами был применен данный метод с той лишь модификацией, что в качестве растворителя используется смесь диметилформамида с уксусной кислотой, поскольку 15-краун-5-замещенный порфирин (Н2ТСР) слабо растворим в уксусной кислоте. Молифицированная методика также позволила получить краун-порфиринаты галлия(III) и индия(III) с близким к количественному выходом (схема 1, эксп. часть).



# і) GaCl<sub>3</sub>·*x*H<sub>2</sub>O, Na<sup>+</sup>OAc<sup>-</sup>, HOAc, ДМ $\Phi$ , $\Delta$ іі) InCl<sub>3</sub>, Na<sup>+</sup>OAc<sup>-</sup>, HOAc, ДМ $\Phi$ , $\Delta$

Схема 1. Синтез 15-краун-5-порфиринатов галлия(III) и индия(III).

Строение поученных порфиринатов галлия(III) и индия(III) было установлено по данным MALDI ТОF масс-спектрометрии и ЭСП. В масс-спектре краун-порфирината галлия(III) Ga(OH)TCP на-

блюдаетсяся основной сигнал, соответствующий катиону GaTCP<sup>+</sup>, сигнал молекулярного иона Ga(OH)TCP<sup>+</sup> и сигнал димера GaTCPP-O-GaTCP<sup>+</sup> низкой интенсивности (эксп. часть). Наличие этих

сигналов характерно для порфиринатов алюминия(III), галлия(III), содержащих гироксид-анион [8, 9] и хорошо согласуется с прелложенным строением полученного соединения (схема 1). В массспектре InCl-TCP наблюдается только сигнал иона InTCP<sup>+</sup>, сигналы ионов In(OH)P<sup>+</sup> и InTCP-O-InTCP<sup>+</sup> в спектре не регистрируются, что косвенно полтверждает наличие хлорид-аниона в составе молекулы комплекса как ацидолиганда. Обработка полученного комплекса 10% водным аммиаком с последующим разбавлением и проведением реакции с нитратом серебра(I) приводит к образованию белого осадка, что прямо подтверждает наличие хлорил-иона в качестве анилолиганла в составе полученного порфирината индия(III). В ЭСП краун-порфиринатов галлия(III) Ga(OH)TCP и индия(III) InCl-TCP по сравнению с исходным 15-краун-5-замещенным порфирином Н2ТСР наблюдается батохромный сдвиг полосы Соре (рис. 1, табл. 1) и уменьшение числа О-полос до двух для порфиринатов металлов по сравнению с четырьмя Q-полосами поглощения у свободного порфирина в силу повышения симметрии молекулы при комплексообразовании [12].

15-Краун-5-порфиринаты галлия(III) и индия(III) при температуре 298 К в полистироле или в растворе диметилформамида обладают только флуоресцентным типом свечения (рис. 2). В спектрах флуоресценции наблюдаются два перехода эмиссии, близко соответствующие правилу зеркальной симметрии по отношению к Q-полосам поглощения Ga(OH)TCP и InCl-TCP (рис. 1). Квантовый выход флуоресценции уменьшается с ростом заряда ядра катиона металла в ряду Al(OH)TCP-Ga(OH)TCP-InCl-TCP (табл. 1), что хорошо согласуется с ростом "эффекта тяжелого атома" в ряду катионов  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ , который согласно теории обмена энергией между триплетными и синглетными электронными уровнями молекул с ростом заряда ядра катиона металла должен приводить к уменьшению квантового выхода флуоресценции за счет увеличения вероят-



**Рис. 1.** Спектры поглощения 15-краун-5-замещенных порфиринатов галлия(III) (а) и индия(III) (б) в диметилформамиде.

ности переходов интеркомбинационной конверсии [13–15].

Интересно отметить, что 15-краун-5-порфиринаты галлия(III) и индия(III) в полистироле не обладают фосфоресцентным свечением при температуре 298 К. Переходы фосфоресценции для

Соединение	ЭСП, λ <sub>тах</sub> , нм	Спектр флуоресценции, λ <sub>max</sub> , нм	Квантовый выход флуоресценции, %
Н2ТСР	427, 519, 556, 595, 645	657, 724	14.8
Al(OH)TCP	431, 560, 603	608, 661	13.1
Ga(OH)TCP	430, 558, 601	611, 664	8.2
InCl-TCP	435, 565, 609	616, 670	3.4

**Таблица 1.** Фотофизические характеристики 15-краун-5-замещенных порфиринов в растворе диметилформамида при температуре 298 К



**Рис. 2.** Спектры флуоресценции 15-краун-5-замещенных порфиринатов галлия(III) (а) и индия(III) (б) в диметилформамиде при температуре 298 К.

этих соединений становятся заметными лишь при охлаждении образцов ниже 203 К. При охлаждении образцов до температуры жидкого азота (77 К) интенсивность переходов фосфоресценции Ga(OH)TCP и InCl-TCP становится сопоставимой с интенсивностью переходов флуоресценции (рис. 3). Характер изменений интенсивности фосфоресценции при изменении температуры 15краун-5-порфиринатов галлия(III) и индия(III) резко отличается от свойств фосфоресцентного свечения полученных нами ранее 15-краун-5порфиринатов родия(III) [7] и палладия(IV) [6], которые обладают фосфоресцентными свойствами в полистироле как при 77 К, так и при 298 К. При этом эффект тяжелого атома катионов  $In^{3+}$ , Rh<sup>3+</sup>, Pd<sup>4+</sup> весьма близок в силу близких значений заряда ядра этих катионов. Отсутствие фосфоресцентного свечения у 15-краун-5-порфиринатов галлия(III) и индия(III) в полистироле при температуре выше 203 К может объясняться относительно слабым связыванием катиона металла непереходного ряда (Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>) с порфириновым циклом, что может приводить к значительному вкладу колебательной безызлучательной релаксации возбужденных триплетных уровней при повышении температуры, в то время как катионы переходных металлов (Rh<sup>3+</sup>, Pd<sup>4+</sup>) могут образовывать прочные связи с порфириновым лигандом с участием d-электронов катиона металла, что vменьшает вероятность колебательной безызлучательной деградации уровня Т1 (схема 2) молекул порфиринатов платиновых металлов и тем самым способствует реализации излучательных переходов фосфоресценции при высоких температурах [16, 17]. Краун-порфиринаты галлия(III) и индия(III) Ga(OH)TCP и InCl-TCP, очевидно, могут применяться как сенсоры температуры по соотношению интенсивности переходов фосфоресценции и флуоресценции, однако лишь при низких температурах в отличие от 15-краун-5-порфиринатов родия(III) и палладия(IV), для которых диапазон измеряемых температур составляет 77-358 К [6, 7].



Схема 2. Электронные переходы поглощения, интеркомбинационной конверсии, флуоресценции и фосфоресценции в молекулах Ga(OH)TCP и InCl-TCP.

Комплексы Ga(OH)TCP и InCl-TCP могут представлять интерес и как фотосенсибилизаторы генерации синглетного молекулярного кислорода из "обычного" триплетного кислорода воздуха, поскольку триплетные уровни (схема 2) порфиринатов индия(III) и галлия(III) лежат выше по энергии (787 нм для InCl-TCP, 753 нм для Ga(OH)TCP, рис. 3), чем триплет-синглетный



**Рис. 3.** Переходы флуоресценции (560–720 нм) и фосфоресценции (720–850 нм) 15-краун-5-замещенных порфиринатов галлия(III) (а) и индия(III) (б) в полистироле при температуре 77 К.

переход молекулы кислорода при ~1250 нм [18], то есть соблюдается необходимое энергетическое условие для генерации синглетного кислорода молекулой фотосенсибилизатора. Другое условие, связанное с достаточно высоким временем жизни триплетного состояния молекул фотосенсибилизатора, очевидно, тоже выполняется для данных соединений, так как катионы индия(III) и галлия(III) обладают средним эффектом тяжелого атома [13, 19], за счет чего молекула фотосенсибилизатора достаточно долго находится в возбужденном триплетном состоянии, чтобы произошло взаимодействие с молекулой триплетного кислорода.

Третье условие применимости фотосенсибилизатора в ФДТ опухолей, связанное с "попаданием" спектра поглощения фотосенсибилизатора в фототерапевтическое окно (красный и ближний ИК-диапазон световых волн) для Ga(OH)TCP и InCl-TCP также выполняется, поскольку оба соединения



**Рис. 4.** Спектры люминесценции синглетного кислорода, зарегистрированные при возбуждении светом с длиной волны 605 нм  $10^{-4}$  М растворов Ga(OH)TCP (кривая сверху) и InCl-TCP (кривая снизу) в хлороформе.

имеют полосу поглощения в диапазоне 600-650 нм. Активность соединений Ga(OH)TCP и InCl-TCP как фотосенсибилизаторов генерации синглетного кислорода подтверждается наблюдением характерного спектра люминесценции триплетного кислорода [18] при фотовозбуждении 10<sup>-4</sup> М растворов Ga(OH)TCP и InCl-TCP в хлороформе (рис. 4). При продувке образцов азотом данное свечение исчезает и появляется вновь при последующей продувке воздухом, что дополнительно подтверждает принадлежность данного спектра люминесценции молекулам синглетного кислорода. Очевидно, что новые 15-краун-5-порфиринаты галлия(III) и индия(III) могут представлять интерес как фотосенсибилизаторы генерации синглетного молекулярного кислорода для ФДТ онкологоческих заболеваний, а также для деструкции инфицированных вирусом клеток или очагов бактериальной инфекции.

Работа выполнялась в рамках госзадания по теме госзадания "Физикохимия функциональных материалов на основе архитектурных ансамблей металл-оксидных наноструктур, многослойных наночастиц и пленочных нанокомпозитов". Регистрационный номер НИОКТР АААА-А19-119031490082-6, а также при поддержке Программы фундаментальных научных исследований Президиума Российской академии наук № 14 "Актуальные проблемы физикохимии поверхности и создания новых композитных материалов", проект "Новые наноразмерные люминесцентные сенсоры температуры на основе порфиринатов металлов". ПРИЛОЖЕНИЕ

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аналитические работы (измерения) выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН. Массспектры были измерены на приборе Ultraflex (Bruker Daltonics) MALDI TOF без использования матрицы. Электронные спектры поглощения и диффузного отражения измеряли на приборе фирмы Perkin Elmer марки Lambda 35. Измерения спектров люминесценции, квантового выхода люминесценции (абсолютный метод) были выполнены на модульном флуориметре Fluorolog-3 фирмы "Horiba Jobin Yvon S.A.S.", снабженным интегрирующей сферой Quanta-ф. Расчет значений квантового выхода был выполнен в программе FluoroEssence<sup>®</sup>. Квантовый выход люминесценции измеряли в прозрачной по четырем граням кювете толщиной 1 см без процедур дегазации раствора (в присутствии кислорода воздуха). Растворы соединений готовили таким образом, чтобы оптическая плотность Q-полосы максимальной интенсивности составляла ~0.005 для избежания эффекта внутреннего фильтра [16]. Спектры люминесценции синглетного кислорода регистрировали с помощью детекора на основе InGaAs, которым оборудован модульный спектрофлуориметр Fluorolog-3. В работе использовали хлорид галлия(III), хлорид индия(III), полистирол фирмы Sigma-Aldrich. Растворители перед использованием очищали и сушили согласно [20]. Исходный 15-краун-5-порфирин Н2ТСР получали по методике [17].

# Синтез мезо-тетра(бензо-15-краун-5)порфината галлия(III)

Навеску 25 мг (0.01818 ммоль) Н2ТСР растворяли в смеси 30 мл ДМФА с 20 мл уксусной кислоты, добавляли 6 мг ацетата натрия и 5 мг (0.0284 ммоль) безводного GaCl<sub>3</sub>. Раствор кипятили в течение получаса. Реакционную массу охлаждали до 20°С, растворители удаляли в вакууме. Остаток растворяли в хлороформе, полученный раствор переносили на хроматографическую колонку с оксидом алюминия. Порфиринат галлия(III) выделяли элюированием хлороформом с добавкой 0.5% объемных ацетона. Растворитель упаривали под вакуумом, продукт сушили в вакууме. Выход порфиринат галлия Ga(OH)TCP составил 25 мг (95% от теор.).

ЭСП в ДМФА,  $\lambda_{max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 430(5.53), 558(4.35), 601(4.24).

Масс-спектр (MALDI TOF), m/z ( $I_{OTH}(\%)$ ): 1441 [GaTCP]<sup>+</sup> (100%), 1458 [Ga(OH)TCP]<sup>+</sup> (8%), 2899 [(GaTCP)<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup> (11%).

## Синтез мезо-тетра(бензо-15-краун-5)порфината индия(III)

Навеску 20 мг (0.01455 ммоль) Н2ТСР растворяли в смеси 30 мл ДМФА с 20 мл уксусной кислоты, добавляли 5 мг ацетата натрия и 5 мг (0.0226 ммоль) хлорида индия(III). Раствор кипятили в течение получаса. Реакционную массу охлаждали до 20°С, растворители удаляли в вакууме. Остаток растворяли в хлороформе, полученный раствор переносили на хроматографическую колонку с оксидом алюминия. Порфиринат индия(III) выделяли элюированием хлороформом с добавкой 0.5% объемных ацетона. Растворитель упаривали под вакуумом, продукт сушили в вакууме. Выход порфирината индия InCl-TCP составил 22 мг (99% от теор.).

ЭСП в ДМФА,  $\lambda_{max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 435(5.50), 565(4.43), 609(4.42).

Масс-спектр (MALDI TOF), *m/z* (I<sub>отн</sub>(%)): 1487 [InTCP]<sup>+</sup> (100%).

## Приготовление образцов Ga(OH) TCP и InCl-TCP в полистироле

1 мл раствора Ga(OH)TCP или InCl-TCP в хлороформе (оптическая плотность в максимуме полосы Соре данного раствора составляла 0.7 в кювете с длиной оптического пути 1 см) смешивали с 5 мл раствора полистирола в толуоле (10 об. %). Раствор барботировали азотом, упаривали в вакууме. Полученную пленку порфирината металла в полистироле сушили в вакууме.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Цивадзе А.Ю.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 6–26.
- Thanabal V., Krishnan V. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 3606.
- 3. *D'Souza F., Chitta R., Gadde S., Zandler M.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 4338.
- Thanabal V., Krishnan V. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 3643.
- 5. *Цивадзе А.Ю., Чернядьев А.Ю., Ванников А.В.* // патент RU 2469440, дата публикации 10.12.2012.
- 6. Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 609.
- 7. Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 635.
- 8. Чернядьев А.Ю., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 1086.
- 9. *Стужина О.В., Ломова Т.Н.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 216.
- Bhatti M., Bhatti W. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1972. V. 8. P. 133.

- 11. Kadish K.M., Cornillon J.L. // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 4167.
- Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.
- 13. Соловьев К.Н., Борисевич Е.А. // Успехи физических наук. 2005. Т. 175. № 3. С. 247.
- 14. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1962.
- 15. Ermolaev V.L., Sveshnikova E.B. // Acta Phys. Pol. 1968. V. 34. P. 771.
- 16. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.
- 17. Чернядьев А.Ю., Логачева Н.М., Цивадзе А.Ю. // Журн. неорг. хим. 2005. Т. 50. № 4. С. 615.
- Krasnovsky A.A. // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018. V. 354. P. 11.
- Harriman A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1981.
  V. 77. P. 1281.
- 20. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.