

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ
мезо-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ В РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С АКРИЛАМИДОМ**

Н. Л. Печникова^{1*}, Е. А. Венедиктов², И. В. Шилов¹,
В. Д. Коробова¹, Т. А. Агеева¹

УДК 543.421/.424:547.979.733:541.64

¹ НИИ макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия; e-mail: peclin@mail.ru

² Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

(Поступила 29 марта 2023)

Проведено сравнительное исследование спектрально-люминесцентных свойств моно- и тетра-мезо-аллилоксизамещенных порфиринов. Определена эффективность фотосенсибилизированного образования синглетного молекулярного кислорода порфиринами. Рассмотрены закономерности формирования хлориновых и бактериохлориновых структур в процессе радикально-цепной сополимеризации акриламида с исследуемыми порфиринами. Обсуждается механизм их восстановления.

Ключевые слова: спектрально-люминесцентные свойства, фотогенерация молекулярного кислорода, мезо-замещенные порфирины, полиакриламид, порфиринополимеры, хлорин, бактериохлорин.

A comparative study of the spectral-luminescent properties of mono- and tetra-meso-allyloxy-substituted porphyrins has been performed. The efficiency of the photosensitized formation of singlet molecular oxygen by porphyrins has been determined. The regularities of the formation of chlorin and bacteriochlorin structures in the process of radical-chain copolymerization of acrylamide with the investigated porphyrins are considered. The mechanism of their recovery is discussed.

Keywords: spectral-luminescent properties, photogeneration of molecular oxygen, meso-substituted porphyrins, polyacrylamide, porphyrin polymers, chlorin, bacteriochlorin.

Полимерные композиционные материалы на основе полиакриламида применяются в сельском хозяйстве, медицине и в различных химических технологиях [1, 2]. Функциональность таких материалов может быть существенно расширена за счет включения в них уникальных по свойствам тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. Благодаря способности этих соединений к фотоактивации молекулярного кислорода [3] могут быть получены порфиринополимеры с фотодинамическими свойствами.

Ранее [4] была показана возможность радикальной сополимеризации порфириновых мономеров 5-(4'-аллилоксифенил)-10,15,20-трифенилпорфина (I) и 5,10,15,20-тетракис-(4'-аллилоксифенил)-порфина (II) с акриламидом. В настоящей работе приведены результаты исследования причины низкой устойчивости порфиринов в данном процессе, полученные методами электронной абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии.

**SPECTRAL-LUMINESCENT STUDY OF THE STABILITY OF *meso*-SUBSTITUTED PORPHYRINS
IN THE REACTION OF RADICAL COPOLYMERIZATION WITH ACRYLAMIDE**

N. L. Pechnikova^{1*}, E. A. Venediktov², I. V. Shilov¹, V. D. Korobova¹, T. A. Ageeva¹ (¹ Research Institute of Macrocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia; e-mail: peclin@mail.ru; ² G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia)

Порфириновые мономеры 5-(4'-аллилоксифенил)-10,15,20-трифенилпорфин (I) и 5,10,15,20-тетракис-(4'-аллилоксифенил)-порфин (II) синтезированы согласно [5]. Синтез их сополимеров с акриламидом выполнен по методу [4]. Использованы также тетрафенилпорфин (ТФП) (Acros Organics, 97 %), акриламид (Sigma-Aldrich, 98 %), очищенный перекристаллизацией из хлороформа, динитрил азобisisомасляной кислоты (ДАК) (АО “Вектон”, ч.), перекристаллизованный из этанола, бензол (АО “Вектон”, х.ч.) без дополнительной очистки и перегнанный над KOH 1,4-диоксан.

Электронные спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции растворов порфиринов, а также их сополимеров с акриламидом зарегистрированы на спектрофлуориметре СМ 2203 “Солар”. Измерение времени жизни флуоресценции ($\tau_{\text{фл}}$) выполнено в режиме счета фотонов на спектрофлуориметре FluoTime 300 (ресурс Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” при Институте химии растворов РАН). Флуоресценцию возбуждали пикосекундным (~80 пс) излучением лазера типа LHD-P-C-500 ($\lambda = 497$ нм). Сенсибилизированную фотoluminesценцию синглетного молекулярного кислорода ($^1\text{O}_2, ^1\Delta_g$) в растворах порфиринов регистрировали в стробоскопическом режиме на импульсном флуориметре LIF-200. В этом случае возбуждение свечения осуществляли излучением импульсного N₂-лазера IGT-50 ($\lambda = 337.1$ нм) с временем затухания, энергией и частотой следования импульсов 2 нс, 30 мкДж и 30 Гц соответственно. Фотoluminesценцию выделяли с использованием стеклянного светофильтра марки ИКС-7 толщиной 3 мм (область пропускания не короче 850 нм). Фотоприемником служил неохлаждаемый германиевый фотодиод ФД-10 ГА с временным разрешением 2 мкс. Оптическая плотность растворов на длине волн возбуждения составляла 0.5. Люминесцентные измерения выполнены под углом 90° к возбуждающему свету в квадратных кварцевых кюветах толщиной 1 см в атмосфере кислорода воздуха при комнатной температуре.

Квантовые выходы флуоресценции порфиринов ($\phi_{\text{фл}}$) и сенсибилизированной фотoluminesценции $^1\text{O}_2$ (γ_Δ) определены относительным методом в бензole. В качестве эталонов использовали ТФП ($\phi_{\text{фл, эт}} = 0.063$ в насыщенном кислородом воздухе бензole [6]) или диметиловый эфир палладий-мезопорфирина IX ($\gamma_{\Delta\text{эт}} = 1$ [7, 8]) соответственно. Поскольку условия экспериментов выдерживались постоянными, для расчета $\phi_{\text{фл}}$ и γ_Δ использовано соотношение вида $I/I_3 = F/F_3$, где I — интенсивность свечения, F — квантовый выход $\phi_{\text{фл}}$ или γ_Δ . За интенсивность флуоресценции принимали площадь под контуром ее спектра, а фотoluminesценции $^1\text{O}_2$ — величину, полученную экстраполяцией кривой затухания свечения к нулевому времени.

В табл. 1 приведены некоторые спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики порфиринов I и II. Из этих данных следует, что они различаются, но незначительно. Тем не менее можно отметить, что максимумы первых полос поглощения и флуоресценции порфирина II, обусловленные первым электронным переходом, смещены в длинноволновую область. В случае порфирина II обнаружено также увеличение $\phi_{\text{фл}}$ и сокращение $\tau_{\text{фл}}$.

Т а б л и ц а 1. Спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики порфиринов в бензоле

Порфирин	$\lambda_{\text{погл, нм}}$	$\lambda_{\text{фл, нм}}$	$\Phi_{\text{фл}}$	$\tau_{\text{фл, нс}}$	γ_Δ
I	514, 550, 592, 650	658	0.072	9.49	0.70
II	517, 554, 594, 652	663	0.087	9.16	0.75

П р и м е ч а н и е. Погрешности измерения $\lambda_{\text{погл}}$, $\lambda_{\text{фл}}$, $\Phi_{\text{фл}}$, $\tau_{\text{фл}}$ и γ_Δ составляют 1 и 2 нм; 5, 2 и 7 % соответственно.

В растворах порфиринов I и II в области излучения $^1\text{O}_2$ (~1270 нм) наблюдается также долгоживущая фотoluminesценция с временем жизни 29 мкс. В ходе эксперимента установлено, что величина γ_Δ в растворе ТФП в бензоле, равная 0.66, хорошо согласуется с ожидаемым выходом $^1\text{O}_2$ [8, 9]. Аналогичные измерения выполнены с порфиринами I и II. Из табл. 1 следует, что в случае порфирина II выход $^1\text{O}_2$ выше.

Радикальная сополимеризация порфиринов I или II с акриламидом в присутствии ДАК, проведенная в растворе 1,4-диоксана при 70 °C, дает сополимеры, обладающие способностью растворяться в воде. Спектры поглощения сополимеров в водных растворах имеют качественное сходство (рис. 1). По этой причине дальнейшее обсуждение строится только на результатах исследования сополимера, полученного с использованием порфирина II. Как видно, спектр поглощения сополимера в воде от-

личается от спектра поглощения исходного порфирина в бензоле. В водном растворе сopolимера наряду с сильным максимумом поглощения при 650 нм обнаруживается максимум при 730 нм. При возбуждении раствора сopolимера светом с длиной волны 520 нм наблюдаются два сильных максимума флуоресценции при 658 и 733 нм. При изменении длины волны возбуждающего света относительный выход флуоресценции на этих длинах волн изменяется, что указывает на принадлежность коротковолнового и длинноволнового излучения к разным соединениям. При этом сходство спектра сopolимера с контурами спектров поглощения восстановленных форм родственных порфиринов [9, 10] вследствие гидрирования их пиррольных циклов с полуизолированными двойными связями несомненно. Этот вывод подтверждается результатами исследования спектров возбуждения флуоресценции сopolимера.

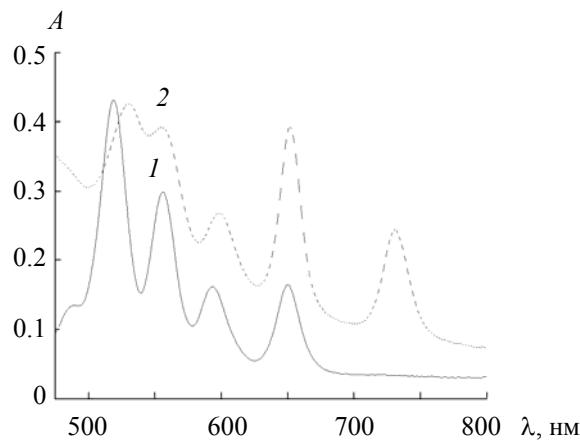


Рис. 1. Электронные спектры поглощения 5,10,15,20-тетракис-(4'-аллилоксифенил)-порфина в бензоле (1) и его сopolимера с акриламидом в воде (2)

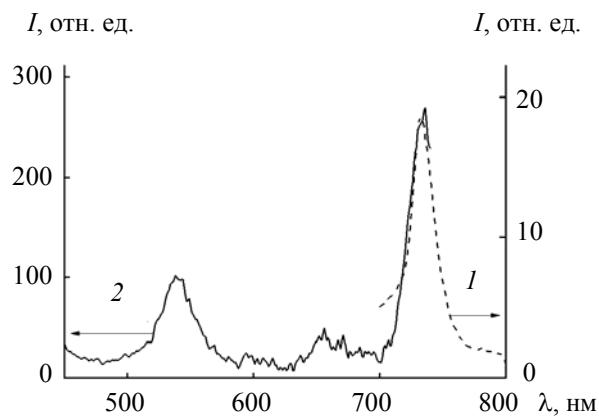


Рис. 2. Спектры флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 540$ нм) (1) и возбуждения флуоресценции ($\lambda_{\text{пер}} = 740$ нм) (2) сopolимера на основе акриламида и 5,10,15,20-тетракис-(4'-аллилоксифенил)-порфина в воде

На рис. 2 показана зависимость интенсивности флуоресценции при 730 нм от длины волны возбуждения. В этом спектре возбуждения флуоресценции обнаруживаются два основных максимума при 537 и 733 нм и наблюдается сходство его контура со спектральным контуром поглощения бактериохлоринов с противоположным расположением гидрированных пиррольных циклов [9, 10]. Известно, что восстановление родственных порфиринов до *транс*-бактериохлоринов является по меньшей мере двухстадийным процессом, который протекает через стадию образования промежуточного сравнительно устойчивого в естественных условиях соединения — хлорина. Указанием на его присутствие в сopolимере служит сильный максимум поглощения при 650 нм. Вместе с тем зависимость

интенсивности флуоресценции сополимера при 670 нм от длины волны возбуждения показывает сложную структуру спектра возбуждения с максимумами при 523, 559, 598 и 652 нм. По интенсивности полоса при 652 нм сильно доминирует, что позволяет отнести этот максимум наряду с максимумом при 523 нм к хлорину. Природа двух других максимумов до конца не ясна, что может быть следствием наложения спектров поглощения хлорина и исходного порфирина. Совокупность результатов позволяет заключить, что в сополимере преимущественно присутствуют восстановленные формы исходного порфирина. Вопрос о природе восстановителя в этой реакции остается открытым. Холостые эксперименты, выполненные в присутствии ДАК или акриламида, показывают сравнительно высокую устойчивость исследованных порфиринов. Образование хлоринов и бактериохлоринов в этих условиях не обнаруживается. Не наблюдается также их накопления в промывочных растворах. Следовательно, важным фактором образования восстановленных форм порфиринов является совокупность специфичности радикального процесса сополимеризации и функциональности порфирина как переносчика свободной валентности, а также структурных особенностей полимера и превращения его амидных групп, в том числе с отрывом водорода.

Таким образом, 5-(4'-аллилоксифенил)-10,15,20-трифенилпорфин и 5,10,15,20-тетракис-(4'-аллилоксифенил)-порфин являются эффективными сенсибилизаторами фотообразования $^1\text{O}_2(^1\Delta_g)$. Однако в реакции радикальной сополимеризации с акриламидом они проявляют низкую устойчивость. Доказано, что синтезированные сополимеры содержат в своем составе продукты ступенчатого восстановления исходных порфиринов — хлорины и *транс*-бактериохлорины. Присутствие восстановленных форм порфиринов в сополимерах способно обеспечить более широкий спектральный диапазон их фотодинамического действия. Механизм восстановления порфиринов в этих условиях до конца не ясен и требует дальнейшего изучения.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ, финансируемого Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2021-671).

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках Госзадания (проект № FZZW-2023-0009).

- [1] M. J. Caulfield, G. G. Qiao, D. H. Solomon. Chem. Rev., **102**, N 9 (2002) 3067—3084, doi: 10.1021/cr010439p
- [2] Г. К. Кусаинова, Н. М. Жунусбекова, Т. К. Исқакова, Н. С. Чинибаева, Н. С. Худайбергенов. Изв. вузов. Химия и хим. технология, **65**, вып. 3 (2022) 83—90, doi: 10.6060/ivkkt.20226503.6488
- [3] O. I. Koifman, T. A. Ageeva, N. S. Kuzmina, V. F. Otvagin, A. V. Nyuchev, A. Yu. Fedorov, D. V. Belykh, N. Sh. Lebedeva, E. S. Yurina, S. A. Syrbu, M. O. Koifman, Y. A. Gubarev, D. A. Bunin, Y. G. Gorbunova, A. G. Martynov, A. Yu. Tsivadze, S. V. Dudkin, A. V. Lyubimtsev, L. A. Maiorova, M. B. Kishalova, M. V. Petrova, V. B. Sheinin, V. S. Tyurin, I. A. Zamilatskov, E. I. Zenkevich, P. K. Morshnev, D. B. Berezin, E. A. Drondel, A. V. Kustov, V. A. Pogorilyy, A. N. Noev, E. A. Eshtukova-Shcheglova, E. A. Plotnikova, A. D. Plyutinskaya, N. B. Morozova, A. A. Pankratov, M. A. Grin, O. B. Abramova, E. A. Kozlovtsheva, V. V. Drozhzhina, E. V. Filonenko, A. D. Kaprin, A. V. Ryabova, D. V. Pominova, I. D. Romanishkin, V. I. Makarov, V. B. Loschenov, K. A. Zhdanova, A. V. Ivantsova, Y. S. Bortnevskaya, N. A. Bragina, A. B. Solovieva, A. S. Kuryanova, P. S. Timashev. Macroheterocycles, **15**, N 4 (2022) 207—302, doi: 0.6060/mhc224870k
- [4] N. L. Pechnikova, I. V. Shilov, A. V. Lyubimtsev, T. A. Ageeva. Rus. J. Gen. Chem., **91**, N 9 (2021) 1826—1833, doi: 10.1134/S1070363221090309 [Н. Л. Печникова, И. В. Шилов, А. В. Любимцев, Т. А. Агеева. Рос. хим. журн., **64**, № 1 (2020) 3—10]
- [5] А. С. Семейкин, О. И. Койфман, Г. Е. Никитина, Б. Д. Березин. ЖОрХ, **54**, № 7 (1984) 1599—1603
- [6] R. Schmidt, K. Seikel, H.-D. Brauer. J. Phys. Chem., **93**, N 11 (1989) 4507—4511, doi: 10.1021/j100348a024
- [7] К. И. Салохиддинов, И. М. Бытева, Б. М. Джагаров. Опт. и спектр., **47**, № 5 (1979) 881—886
- [8] Б. М. Джагаров, Г. П. Гуринович, В. Е. Новиценков, К. И. Салохиддинов, А. И. Шульга, В. А. Ганжа. Хим. физика, **6**, № 8 (1987) 1069—1078
- [9] Е. А. Венедиктов, А. А. Красновский (мл). Журн. прикл. спектр., **36**, № 1 (1982) 152—154
- [10] L. Takiff, S. Boxer. J. Am. Chem. Soc., **110**, N 3 (1988) 4425—4426, doi: 10.1021/ja00221a059