

УДК 535.37+539.19

Наноразмерные молекулярные сенсоры на основе тетрапиррольных макроциклов

Ю. Б. Иванова, Н. Н. Крук, А. С. Старухин, Н. Ж. Мамардашвили

ЮЛИЯ БОРИСОВНА ИВАНОВА — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории координационной химии растворов ароматических макроциклических соединений Института химии растворов РАН. Область научных интересов: координационная химия ионных и ион-молекулярных форм порфиринов.

НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ КРУК — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории фотоники молекул Института физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси. Область научных интересов: возбужденные состояния и нелинейно-оптические свойства тетрапиррольных соединений.

АЛЕКСАНДР СТЕПАНОВИЧ СТАРУХИН — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории фотоники молекул Института физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси. Область научных интересов: тонкоструктурная спектроскопия тетрапиррольных соединений.

НУГЗАР ЖОРАЕВИЧ МАМАРДАШВИЛИ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией координационной химии растворов ароматических макроциклических соединений Института химии растворов РАН. Область научных интересов: дизайн молекулярных рецепторов под определенный тип субстрата.

153045 Иваново, ул. Академическая, д. 1, тел. (4932)33-69-90, E-mail ngm@isc-ras.ru

220072 Беларусь, Минск, просп. Независимости, д. 68, тел. (37517)284-15-63, E-mail kruk@imaph.bas-net.by

Введение

Прогресс в областях органического синтеза, физики твердого тела и конденсированного состояния, электрохимии, молекулярной спектроскопии высокого спектрального и временного разрешения стимулировал значительный интерес к работам по созданию сенсорных систем нового поколения — наноразмерных молекулярных сенсоров. Они способны обеспечить мониторинг в режиме реального времени, пространственное разрешение, сравнимое с размерами самого молекулярного сенсора, и чувствительность вплоть до регистрации одиночных молекул.

Наноразмерные молекулярные сенсоры представляют собой супрамолекулярные системы, в которых связаны специфический рецептор, дающий первичный отклик на присутствие определенного субстрата, и молекулярный сигнальный фрагмент, функцией которого является физическое преобразование первичного диагностического отклика в аналитический сигнал [1].

Тетрапиррольные соединения обладают достаточно интенсивной флуоресценцией и/или фосфоресценцией, которая может быть использована для преобразования

первичного диагностического отклика в аналитический оптический сигнал сенсора. Вместе с тем эти соединения можно применять в качестве источника первичного аналитического сигнала, так как они способны взаимодействовать с рядом низкомолекулярных дополнительных лигандов, которые могут присоединяться к хелатированным ионам металла [2—5]. Таким образом, одна и та же молекула может совмещать функции рецептора и преобразователя, что позволяет упростить синтез молекулярного сенсора, а также уменьшить его размеры.

По длительности люминесценции тетрапиррольных соединений можно детектировать молекулярный кислород, так как он эффективно тушит возбужденные синглетные и триплетные состояния этих соединений [6, 7]. Температурная зависимость ряда спектроскопических характеристик тетрапиррольных соединений позволяет использовать их для определения температуры [8—10].

Настоящий обзор посвящен рассмотрению современных подходов к созданию наноразмерных молекулярных рецепторов на базе тетрапиррольных соединений и анализу перспектив их дальнейшего развития.

Термохромные свойства тетрапиррольных соединений и их использование для создания температурных сенсоров

Температурный контроль с помощью термохромных органических люминофоров является перспективным подходом к определению температурных полей, так как он обеспечивает пространственное разрешение, сравнимое с размерами молекулярного сенсора (до нескольких нм). Это обусловлено возможностью спектроскопии одиночных молекул люминофоров, позволяющей регистрировать пространственное распределение свечения отдельных молекул или кластеров.

Температурные эффекты в спектроскопии тетрапиррольных соединений могут быть обусловлены различными факторами. Так, обнаружена температурная зависимость спектров поглощения и люминесценции 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина в подкисленных неорганическими кислотами водных растворах, содержащих тритон X-100, в интервале температур 282—308 К [11]. Спектральные изменения вызваны температурной зависимостью коэффициента распределения молекул порфирина между водной фазой, в которой они находятся в виде дважды протонированной формы, и мицеллами, где стабилизируется свободное основание.

Ряд 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов, замещенных в *para*-положениях фенильных колец электронодонорными группами ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$), проявляет термохромные эффекты при переходе от комнатной температуры к 77 К [12]. Эти явления были объяснены увеличением вероятности образования водородных связей между полярными группами фенильных заместителей и молекулами растворителя с понижением температуры (5,10,15,20-тетра(*n*- NH_2 -фенил)порфирин), либо смещением протолитического равновесия между свободным основанием и дважды протонированной формой в сторону образования протонированных продуктов с понижением температуры (5,10,15,20-тетра(*n*- OH -фенил)порфирин).

Обнаружено влияние температуры в интервале 265—320 К на формирование спектров люминесценции комплекса платины с 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирином [8]. С повышением температуры в спектрах испускания наряду с фосфоресценцией проявляется замедленная флуоресценция, характеризующаяся линейной зависимостью интенсивности от обратной температуры. Было предложено использовать это соединение для создания молекулярного люминесцентного термометра. Температура определяется из отношения пиковых интенсивностей полос термически активируемой замедленной флуоресценции и фосфоресценции [8]. Недостаток данного способа — относительно низкая чувствительность по причине малой квантовой эффективности замедленной флуоресценции. Кроме того, сильное различие ($>10^3$) пиковых интенсивностей фосфоресценции и замедленной флуоресценции требует применения высокочувствительной системы регистрации свечения с большим динамическим диапазоном,

поскольку интенсивность замедленной флуоресценции очень мала.

Обнаружены значительные изменения в спектре флуоресценции 5,10,15,20-тетра(*n*-N-метилпиридил)порфирина в водных растворах при изменении температуры [9]. Явление было объяснено наличием у молекулы низкого уровня электронного состояния с переносом заряда, энергия которого зависит от температуры ввиду сильной температурной зависимости диэлектрической проницаемости воды (полярности растворителя). Детальные исследования температурной зависимости спектров флуоресценции 5,10,15,20-тетра(*n*-N-метилпиридил)порфирина [13, 14] показали, что с повышением температуры в спектре флуоресценции увеличивается интенсивность полосы, соответствующей чисто электронному переходу, интенсивность вибронной полосы остается неизменной, причем в спектре есть изобестическая точка (точка пересечения серии спектральных кривых). На основании полученных результатов был предложен метод люминесцентного определения температуры в интервале 270—330 К путем измерения соотношения интенсивностей флуоресцентного сигнала на двух длинах волн $\lambda_1 = 654$ нм и $\lambda_2 = 677$ нм [13]. Для случая, когда возможность проведения флуоресцентных измерений ограничена спектральными свойствами изучаемого объекта, температуру образца предложено измерять по времени жизни флуоресценции на любой длине волны в диапазоне 600—800 нм. Немаловажно, что для измерения температуры по предложенным методикам не требуется образец сравнения.

Известно, что металлопорфирины в матрице предельных углеводородов, имеют спектры фосфоресценции с высоким спектральным разрешением в широком интервале температур [15]. Первое сообщение о зависимости формы спектров фосфоресценции от температуры (в интервале 77—181 К) для ряда порфиринатов Pd в углеводородных матрицах появилось в 1970 г. [16]. В той же работе было показано, что наблюдаемое свечение представляет собой суперпозицию спектров фосфоресценции двух невзаимодействующих типов центров в твердой матрице. При детальном изучении спектрально-кинетических характеристик ряда комплексов порфиринов с ионами Pd(II) при температуре 77 К [17] было выявлено существование двух спектральных форм этих металлокомплексов в твердых матрицах — плоской формы и формы макроцикла с неплоскостными искажениями.

Изучена температурная зависимость излучательной дезактивации триплетных состояний молекулы порфирина Pd в углеводородных матрицах в интервале температур 1,2—210 К [10, 18]. С повышением температуры наблюдается существенная трансформация спектров фосфоресценции (рис. 1). Это обусловлено включением в процессы излучательной дезактивации термически активируемых состояний металлопорфирината, т.е. по мере повышения температуры происходит испускание квантов с близких по энергиям уровней термически активируемых электронных состояний молекулы. Тем-

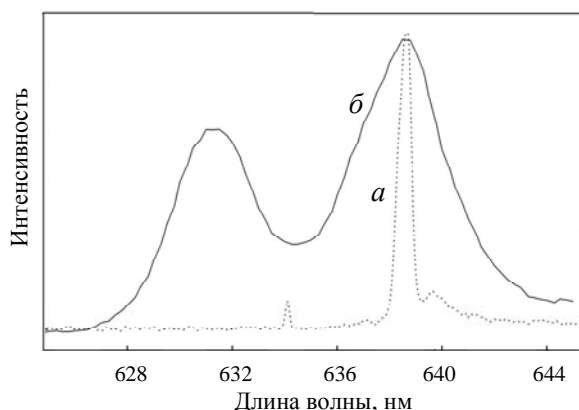


Рис. 1. Спектры фосфоресценции Pd-порфирина в матрице *n*-нонана, зарегистрированные при 4,2 К (а) и 110 К (б) ($\lambda_{\text{возб}} = 532 \text{ нм}$)

пературную зависимость фосфоресцентных свойств порфирина Pd, включенного в матрицу из алканов, предложено использовать для создания семейства молекулярных термометров для измерения криогенных температур [19].

Рабочий температурный интервал такого молекулярного термометра определяется двумя факторами. Нижний предел измерения температуры задается величиной термически активируемого энергетического зазора между триплетными подуровнями и может варьироваться от нескольких градусов до десятков градусов Кельвина. Верхний предел определяется выбором низкотемпературной матрицы. Как следует из анализа экспериментальных данных (рис. 2), аррениусовский характер температурной зависимости интенсивности линии в спектре металлопорфиринов в *n*-нонана сохраняется до 210 К, что близко к температуре плавления *n*-нонана (222 К). Можно полагать, что верхний предел измерения температуры с помощью таких молекулярных термометров будет близок к температурам плавления *n*-алканов: от ~140 К в матрице *n*-пентана до ~240 К в *n*-декане.

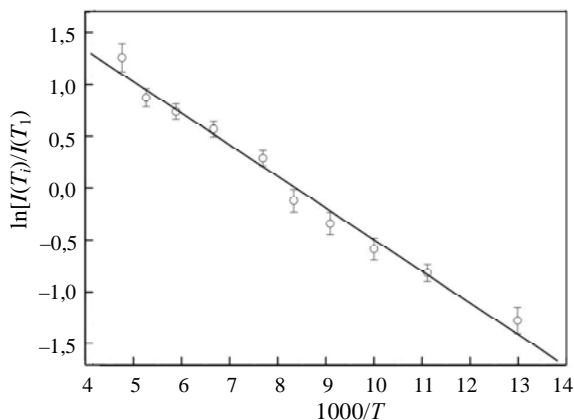


Рис. 2. Аррениусовская зависимость для линии (15848 см^{-1}) в спектре фосфоресценции неплюской формы порфирина палладия в матрице *n*-нонана

Детектирование анионов с использованием тетрапиррольных соединений

Способность тетрапиррольных макроциклов селективно связывать анионы обеспечивается селективной координацией их протонодонорными NH-группами пиррольных ядер за счет формирования водородных связей [20—28].

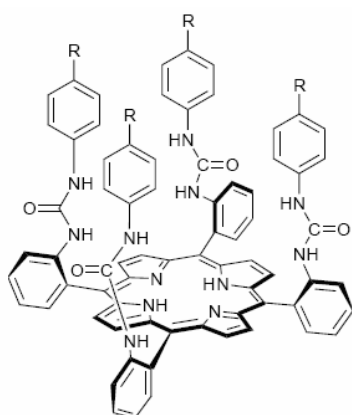
Так, неароматический *мезо*-октаметилкаликс[4]пиррол, содержащий в макроцикле четыре *мезо*-атома углерода в sp^3 -гибридном состоянии, способен селективно связывать F^- , Cl^- , Br^- , $H_2PO_4^-$ и HSO_4^- с образованием комплексов состава 1:1 [29]. Установлено, что наиболее изученный каликспиррол образует устойчивый комплекс с F^- , $K_{\text{уст}} = 17200 \text{ M}^{-1}$. Сильный сдвиг сигнала NH-протонов каликспиррола (до 6,0 м.д.) в слабом поле, наблюдающийся в ЯМР 1H спектре комплекса при добавлении пятикратного избытка аниона, подтверждает образование водородных связей между NH-группами пиррольных фрагментов макроцикла и анионом. Сравнение коэффициентов молярного поглощения растворов комплексов, содержащих эквимольные количества различных анионов, дало следующие относительные оценки селективности связывания анионов *мезо*-октаметилкаликс[4]пирролом: 1,0 (F^-), 0,68 (Cl^-), 0,57 ($H_2PO_4^-$), 0,33 (Br^-) и 0,05 (HSO_4^-). Таким образом, каликспирролы могут рассматриваться в качестве базовых соединений для создания молекулярных сенсоров на анионы.

Способность эффективно связывать фторид-анион обнаружена у флоринов — тетрапиррольных соединений, содержащих в макроцикле один *мезо*-атом углерода в sp^3 -гибридном состоянии [30—37]. Методом спектрофотометрического титрования установлено [38], что комплексообразование между *мезо*-пиррилфлорином и фторидом тетрабутиламмония идет в две ступени с последовательным образованием комплексов с константами устойчивости $K_{\text{уст},1} = 3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ и $K_{\text{уст},2} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$, соответственно, т.е. одна молекула флорина последовательно связывает два аниона F^- . Полученные результаты свидетельствуют о том, что *мезо*-замещенные флорины (*мезо*-незамещенные структуры неустойчивы к окислению и в данном случае практического значения не имеют) являются перспективными реагентами для селективного детектирования фторид-анионов в растворах.

Несомненный интерес для создания оптических молекулярных сенсоров на анионы представляют порфирины. Процессы координации, протекающие с участием их тетрапиррольных хромофоров, обычно сопровождаются легко фиксируемым изменением свойств анализируемой системы [39]. Это создает хорошие условия для детектирования анионов в растворах, причем перспективными реагентами являются как молекулярные формы порфиринов [40], так и их протонированные формы [5].

Для молекулярных форм ($\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$)-5,10,15,20-тетраakis[орто-(*пара*-R-фенилурелено)фенил]порфиринов [R = H (1), Cl (2), F (3)] методом УФ спектроскопии и 1H ЯМР титрования обнаружена селективность связывания

анионов Cl^- , NO_3^- и H_2PO_4^- [40]. Связывание анионов водородами NH-групп *мезо*-арильных заместителей тетрапиррольного макроцикла протекает в одну стадию с образованием устойчивых комплексов состава 1:1. Порфирины **1**—**3** в диметилсульфоксиде образуют наиболее прочные комплексы с Cl^- . По мнению авторов работы [41], это связано с тем, что «сферический» анион Cl^- более комплементарен по сравнению с тригональным NO_3^- и тетрагональным H_2PO_4^- комплексообразующим полостям ионофоров **1**—**3**. На основе фторпроизводного **3** была создана ацетат-чувствительная мембрана для ионоселективного элемента, работающего в водных растворах. При pH = 7 предел обнаружения ацетат-иона составляет $3,06 \pm 1,15 \cdot 10^{-5}$ М.

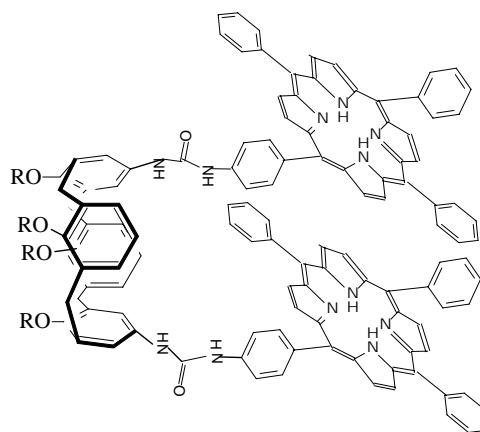


R = H (**1**), Cl (**2**), F (**3**)

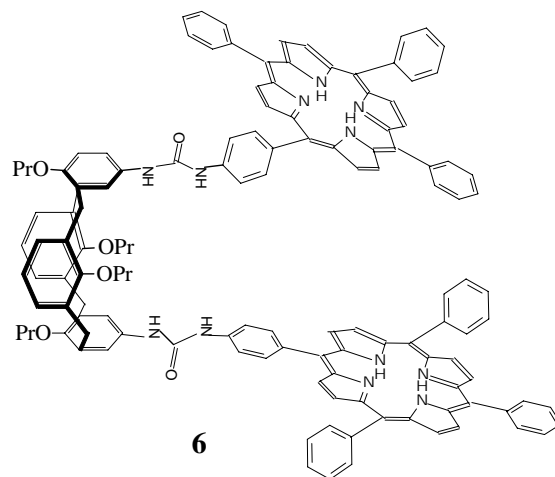
В работе [41] для селективного связывания анионов использованы биспорфирин-каликс[4]арены **4**—**6**, в которых каликсареновый и тетрапиррольные фрагменты соединены фенилуреленовыми мостиками.

Анализ констант связывания показывает, что независимо от конформации каликс[4]ареновой части молекулы рецепторы **4**—**6** эффективно связывают сферические анионы малых размеров. Мостиковые фенилуреленовые группы обладают достаточной гибкостью для того, чтобы между ними смогли разместиться ионы Cl^- и Br^- . В то же время существенные различия в константах связывания для более крупных ионов Γ^- и NO_3^- указывают на определенные пространственные ограничения для комплексообразования. С увеличением диаметра аниона константа связывания анионов уменьшается: для порфирин-каликс[4]арена **4** K_{Cl^-} ($6,9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$) > K_{Br^-} ($6,9 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$) > K_{I^-} ($2,4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$).

Бис(порфирин)-каликс[4]арен **5** представляет собой особую разновидность рецептора, так как он содержит вторую комплексообразующую полость на нижнем ободе каликс[4]ареновой платформы, которая образована четырьмя сложноэфирными группами, способными связывать катионы щелочных металлов. Соединение **5** показывает высокую чувствительность к Cl^- , константы связывания $1,4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ и $1,5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ в дихлорметане и



R = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (**4**), $-\text{CH}_2\text{COOEt}$ (**5**)



6

ацетонитриле, соответственно. При добавлении к раствору **5** в ацетонитриле LiClO_4 или NaClO_4 полоса Core в электронном спектре поглощения системы рецептор—катион металла становится более узкой и ее интенсивность резко увеличивается. Эти изменения обусловлены связыванием катиона металла сложноэфирными группами соединения **5**. Указанные изменения в электронном спектре поглощения в присутствии катиона металла объясняются уменьшением экситонного взаимодействия между π -электронными системами близлежащих тетрапиррольных макроциклов, т.е. удалением порфириновых фрагментов друг от друга. Таким образом, появляется возможность влиять на распознавательные свойства рецептора по отношению к анионам путем комплексообразования его с катионом металла.

С целью изучения возможности использования протонированных порфиринов в качестве рецепторов на галогенид-ионы (Hal^-) в работе [42] было проведено прямое титрование моно- (H_3P^+) и дипротонированной (H_4P^{2+}) форм 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфирина растворами галогенов. Установлено, что в растворах образуются стабильные комплексы $\text{H}_4\text{P}^+ \cdot \text{Hal}^-$ и $\text{H}_4\text{P}^{2+} \cdot 2\text{Hal}^-$ (определены константы их

устойчивости при 298 К). Позднее, в работе [5] было изучено влияние комплексообразования с иодид-ионами на флуоресцентные свойства H_4P^{2+} . Установлено, что флуоресценция дипротонированных молекул порфирина в растворе, содержащем галогенид-ионы, эффективно тушится по механизмам внутреннего и внешнего тяжелого атома. Концентрационные зависимости интегральной интенсивности флуоресценции и пиковой интенсивности флуоресценции на длине волны $\lambda = 654$ нм имеют линейный характер и могут быть использованы для построения градуировочных кривых для данного метода определения концентрации иодид-ионов в растворе. Кроме того, концентрацию иодид-ионов можно определять по зависимости времени жизни флуоресценции от концентрации I^- .

Таким образом, дипротонированная форма 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфирина может служить базовым соединением для создания молекулярного люминесцентного сенсора для измерения концентрации галогенид-ионов в растворах. Предложен метод, который позволяет регистрировать ионы в растворах, находящихся в равновесии с газовой фазой, при комнатной температуре в интервале концентраций от $3,0 \cdot 10^{-2}$ М до $3,0 \cdot 10^{-5}$ М [44]. Особенность предложенного метода состоит в том, что нет необходимости удалять кислород из исследуемой пробы жидкости. По чувствительности предлагаемый метод превосходит все известные к настоящему времени люминесцентные методы детектирования галогенид-ионов (не более $1,5 \cdot 10^{-4}$ М [43]).

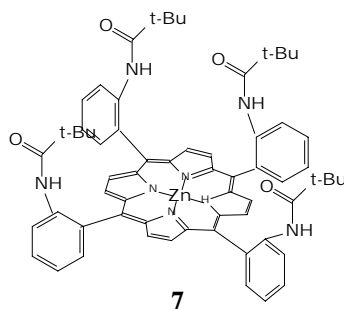
Особенности отклика тетрапиррольного хромофора на комплексообразование с нейтральными органическими лигандами

С точки зрения формирования отклика тетрапиррольного хромофора на комплексообразование особое внимание привлекают процессы селективных взаимодействий порфиринов с малыми органическими молекулами [39, 45, 46]. В данном разделе рассмотрены основные принципы, механизмы, движущие силы и факторы, позволяющие осуществлять эффективный контроль образующихся при этом супрамолекулярных систем.

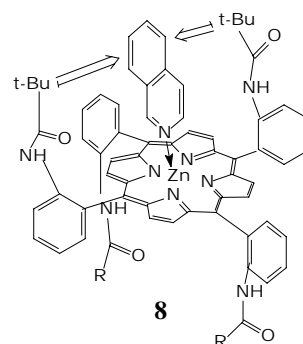
Структура, состав и устойчивость комплексов порфирилат—лиганд в значительной мере опре-

деляются природой металла. Порфирилаты цинка легко связывают азотсодержащие лиганды и значительно слабее координируют кислород- и серосодержащие молекулярные лиганды. Константа устойчивости комплексов порфирилат—лиганд очень сильно зависит от основности лиганда. В общем случае чем больше основность лиганда, тем сильнее он координируется порфирилатом металла. В ряду лигандов этанол < пиррол < диметилсульфоксид < пиридин < имидазол < пиперидин константа связывания тетрафенилпорфирина в толуоле больше на четыре порядка, чем в растворах бензола, хлороформа, ксилола и других растворителей [47].

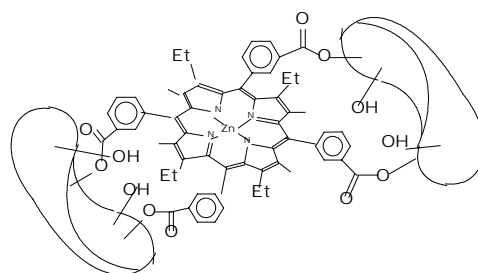
Влияние растворителя и структуры порфирина на аксиальную координацию значительно меньше, чем влияние природы самого аксиального лиганда. В то же время в ряду порфирилатов **7—11** с различной степенью деформации тетрапиррольного макроцикла константа связывания азотистых оснований в зависимости от природы этого макроцикла изменяется на несколько порядков. Процесс аксиальной координации определяют сле-



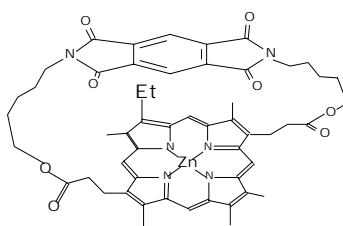
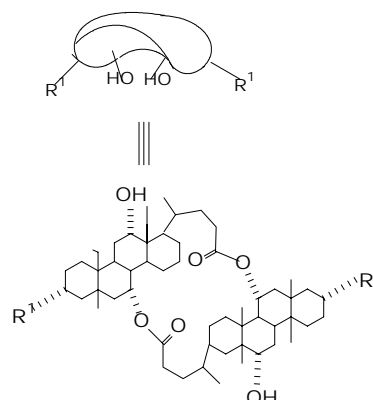
7



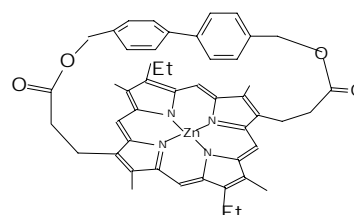
8



9



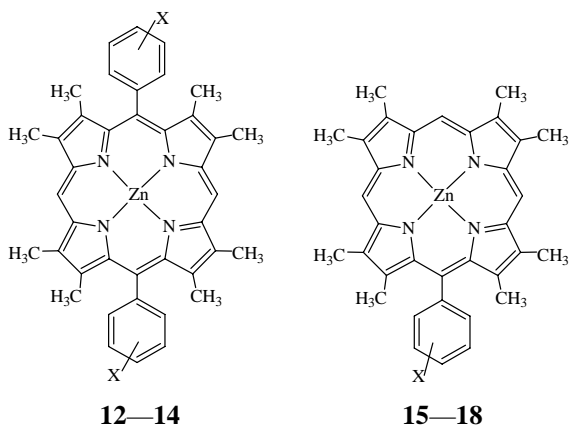
10



11

дующие основные факторы: а) экранирование реакционного центра тетрапиррольного макроцикла (с одной или обеих сторон); б) изменение электронной плотности на атомах азота и заряда на катионе Zn(II) в результате деформации макроцикла; в) соответствие размеров полости, образуемой стерически нагруженным порфириновым макроциклом, размеру лиганда; г) появление дополнительных π - π , CH- π и других взаимодействий между порфирином и лигандом. Например, в процессах распознавания порфиринами цинка аминокислот с ароматическими заместителями (фенилаланином и триптофаном) наряду с вкладом фактора экстраординации субстрата через катион металла тетрапиррольного координационного центра весомые вклады вносят лиганд-лигандные взаимодействия [39]. Данные π - π взаимодействия между порфириновой молекулой и ароматической частью аминокислоты стабилизируют комплекс, значительно увеличивая его константу устойчивости с 60 M^{-1} у глицина до 1200 M^{-1} у триптофана [48].

В органических растворителях распознавание аминокислот осуществляется за счет координационного взаимодействия по катиону металла координационного центра порфирина с одновременным образованием H-связей на периферии макроцикла [39].



X: *p*-OH (12, 16), *m*-OH (13, 18), *o*-OH (14), *n*-OCH₃ (15), *m*-OCH₃ (17)

При исследовании образования молекулярных комплексов при взаимодействии порфиринов цинка 12—18 с метиловым эфиром лейцина установлено [49], что *para*-положение в арильном фрагменте макроцикла

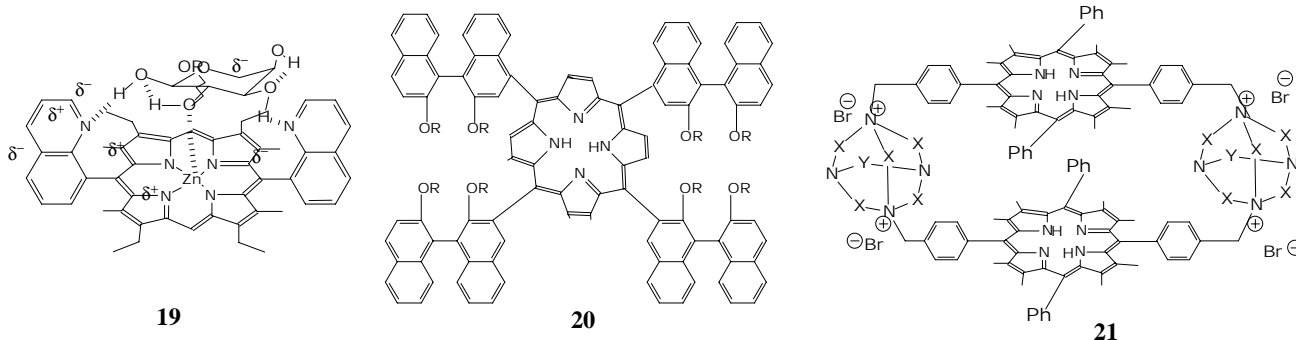
является наиболее благоприятными для формирования водородных связей с исследованной аминокислотой. Устойчивость образующихся при этом молекулярных комплексов существенно увеличивается (с 1390 M^{-1} у порфирина 14 до 2720 M^{-1} у порфирина 12). Распознавательная способность тетрапиррольных рецепторов по отношению к пуриновым основаниям изучена в работе [50, 51] на примере порфиринов Rh(III) и Zn(II). Комплексы Rh(III) показывают высокое сродство по отношению к основаниям, входящим в состав нуклеиновых кислот, особенно к аденину. Например, константа устойчивости комплекса *мезо*-тетрафенилпорфирина Rh(III) с 9-этиладенином составляет $1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$, что говорит о необратимости процесса координации [50]. В отличие от порфиринов Rh(III), координация оснований нуклеиновых кислот на порфиринах Zn(II) — процесс обратимый [51].

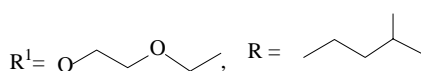
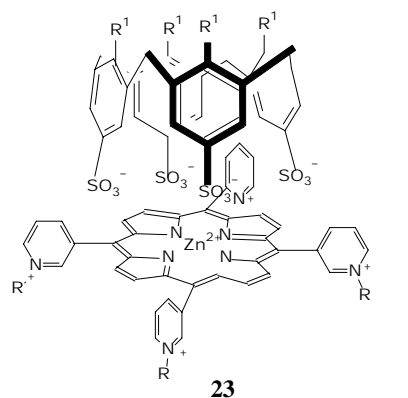
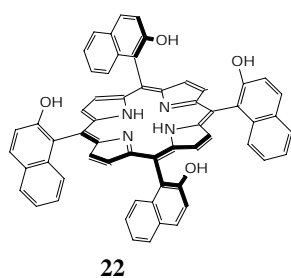
Комплексы сахаров с порфиринами цинка, содержащими два атома азота на периферии макроцикла (19), изучали в работах [52—57]. Установлено, что гидроксильные группы сахаров участвуют в образовании связей как с катионом цинка координационного центра порфирина, так и с атомами азота арильного заместителя. Константы устойчивости образующихся комплексов состава 1:1 находятся в пределах 10^2 — 10^4 M^{-1} .

Помимо порфиринов металлов, комплексообразующей способностью по отношению к сахарам обладают и некоторые порфириновые лиганды. Так, в работах [58—60] в качестве лигандов были использованы *мезо*-тетра-(1,1'-бинафтол)-производные 20 и циклические криптанд-порфириновые конъюгаты 21, причем последние эффективны в водных средах.

Распознавательную способность по отношению к производным хинона проявляют порфирины с четырьмя гидроксильными группами в макроцикле, причем независимо от того — металлопорфирин это или свободное основание.

Особенно высокие значения констант устойчивости наблюдаются в случае порфирина 22 и метоксимещенных хинонов. Так, для 2,3,5,6-тетраметокси-4-бензохинона константа устойчивости составляет $3,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ [61]. В качестве примера супрамолекулярных систем на основе порфиринов, организация которых осуществляется только за счет дисперсионных взаимодействий, можно привести комплексы, образуемые тетракационами порфиринов цинка и тетраанионами калекс[4]аренов. Константа устойчивости комплекса 23 в хлороформе составляет $1,4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$ [62].





Детектирование молекулярного кислорода и измерение давления с использованием тетрапиррольных соединений

Детектирование молекулярного кислорода тетрапиррольными системами основано на явлении тушения возбужденных состояний люминофора молекулярным кислородом [6]. Как правило, для детектирования молекулярного кислорода используется тушение возбужденных триплетных состояний. Это обусловлено тем, что время жизни нижнего триплетного состояния у тетрапиррольных соединений в обескислороженных растворах составляет от сотен микросекунд до десятков миллисекунд, а в присутствии кислорода существенно сокращается (до 100—200 наносекунд в растворах, находящихся в равновесии с атмосферой). Изменение времени жизни нижнего триплетного состояния более чем в 10^4 раз позволяет достичь достаточно высокой чувствительности и точности определения концентрации молекулярного кислорода. Тушение люминесценции осуществляется при взаимодействии возбужденной молекулы порфирина с молекулой кислорода в столкновительном комплексе металлопорфирин-кислород [6, 7, 63].

Уравнение Штерна—Фольмера, описывающее кинетику тушения люминесценции, применительно к процессу тушения молекулярным кислородом выполняется в широком интервале концентраций O_2 , поэтому зависимость интенсивности свечения, как правило, представляет собой линейную функцию от концентрации молекулярного кислорода.

Следует также отметить, что детектирование молекулярного кислорода можно осуществлять не только методами люминесцентного анализа в спектральной области 550—850 нм, но и методами абсорбционной спектроскопии с временным разрешением, где детектируется нестационарное триплет-триплетное поглощение. Данный подход позволяет использовать для прозрачных сред новое спектральное окно регистрации в области ~400—500 нм.

Есть опыт успешного применения порфиринов Pd(II), Pt(II), Rh(III) в качестве сенсорных систем для детектирования кислорода, а следовательно, для измерения атмосферного давления [64]. Такой выбор соединений обусловлен их интенсивной флуоресценцией в широком интервале температур, стойкостью этих соединений, введенных в различные среды и матрицы, и высокой фотохимической устойчивостью.

В работе [65] изучали спектральные и кинетические параметры фосфоресцирующих тетраис(перфторфенил)порфиринов Pd(II) и Pt(II), тетрафенилпорфиринов Pd(II) и Pt(II) и этиопорфирината Rh(III). Данные этой работы интересны с точки зрения аналитических применений, так как демонстрируют возможность использования явления тушения молекулярным кислородом в новых экспериментальных подходах к решению задачи разделения оптического отклика от различных рецепторов.

В качестве кислородного сенсора предложено использовать 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат платины, введенный в полистирольную матрицу [66]. Такого рода сенсор успешно использовался для детектирования газообразного и растворенного кислорода, что в значительной степени продемонстрировало возможности применения таких систем для создания реальных приборов. Синтез новых порфириновых производных и разработка методик измерения концентраций кислорода изложены в [67].

Ряд водорастворимых катионных порфиринов Pd(II), Pt(II), Rh(III) вводили в ионообменные мембраны [68]. Такие системы показали линейную зависимость интенсивности фосфоресценции от концентрации кислорода, а также высокую чувствительность и фотохимическую стабильность.

Характеристики октаэтилпорфиринов палладия и платины, включенных в матрицы из производных целлюлозы и поливинилхлорида, обсуждаются в [69, 70] в свете задачи улучшения параметров предлагаемых сенсоров кислорода. Исследованы кинетические особенности процессов тушения фосфоресценции этих порфиринов [71], для шести комбинаций «порфирин-матрица» определены распределения констант скоростей тушения кислородом. Обозначены области применения кинетических и спектральных данных для определения концентрации кислорода.

В работе [72] с использованием процесса тушения кислородом триплетных состояний 5,10,15,20-тетра(*n*-N-метилпиридил)порфирина были дифференцированы различные участки ДНК и полинуклеотидов, связываемые молекулами порфиринов. Создание нуклеотидами стерических ограничений для доступа молекул кислоро-

да к тетрапиррольному макроциклу рассматривается как фактор, указывающий на тип сайта связывания.

Для измерения давления кислорода в крови [73] в качестве сенсора был использован фосфоресцирующий 5,10,15,20-тетра(*n*-карбокисфенил)порфирилат Pd, который предварительно растворяли в растворе диметилсульфоксида с NaCl и бычьего сывороточного альбумина.

На принципе тушения люминесценции основано функционирование красок, чувствительных к давлению. Они представляют собой люминесцирующие порфириновые соединения в полимерных пленках [74]. Эти краски предназначены для использования в аэродинамических исследованиях, их наносят в виде тонких полимерных покрытий на исследуемый объект. Распределение интенсивности свечения соответствует распределению давления воздуха в набегающем потоке. В трех различных полимерных матрицах, включающих 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирилат Pt, 5,10,15,20-тетра(пентафлуорофенил)порфирилат Pt и 5,10,15,20-тетра(пентафлуорофенил)порфирилат Mg, измеряли интенсивность свечения при изменении концентрации кислорода. Установлено, что люминесценция 5,10,15,20-тетра(пентафлуорофенил)порфирилата магния более чувствительна к концентрации примесных молекул в полимерах. Концентрационные эффекты в спектрах и времени жизни фосфоресценции обнаруживаются при концентрациях более 1 г порфирина в 60 г полимера.

Для детектирования кислорода использовали 5,10,15,20-тетрапропилпорфирилаты Pd и Pt, а также тетрабензпорфирилаты Pd и Pt, внедренные в различные полимерные среды [64].

Обобщение опыта практического применения фосфоресцирующих порфиринов, в том числе и для детектирования молекулярного кислорода, дано в работе [75].

Перспективы применения сенсорных молекулярных систем на основе тетрапиррольных макроциклов

Тетрапиррольные макроциклы представляют несомненный интерес в качестве источников и/или преобразователей первичного аналитического отклика в оптический сигнал молекулярного сенсора. Последние достижения в данной области создают многообещающие предпосылки для развития молекулярных технологий и создания сенсорных устройств, таких как люминесцентные молекулярные термометры, pH-переключатели, газовые сенсоры и др.

Новым научным направлением в области химии и спектроскопии тетрапиррольных молекул, имеющем большой практический потенциал, является изучение возможности использования температурной зависимости спектроскопических и фотофизических свойств тетрапиррольных соединений для создания устройств молекулярной электроники. Фосфоресцирующие порфирины перспективны для создания термохромных сред, функционирование которых основано на температурной зависимости квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции. Путем целенаправленного измене-

ния молекулярной структуры порфирилатов Pd(II) и Pt(II) можно существенно повысить чувствительность и расширить температурный интервал такого способа детектирования температуры, а также подобрать спектральные диапазоны для фотовозбуждения и регистрации сигнала.

Показана возможность использования *цис-транс*-изомеризации молекулярных фрагментов для управления процессами переноса энергии и электрона в супрамолекулярных системах, проводимости молекулярных проволок и для создания стабильных фотопереключателей. На базе таких соединений можно предложить новые принципы работы быстродействующих молекулярных переключателей, в которых реализуется явление скачкообразного изменения спектроскопических и фотофизических характеристик димерных порфирилатов при *цис-транс*-изомеризации.

Необходимо продолжить работы по определению концентрации галогенид-ионов в растворах с помощью дипротонированной формы порфиринов. Представляется перспективным изучить возможность распознавания типа галогенид-иона, используя тот факт, что тушение флуоресценции дипротонированной формы порфиринов происходит по двум каналам — диффузионно-контролируемому динамическому и статическому — путем образования нефлуоресцирующих комплексов в основном состоянии. Привлекательность способа заключается в том, что один и тот же сенсор можно использовать для регистрации различных галогенид-ионов, и по характеру его оптического отклика можно судить о том, какой конкретно галогенид-ион (либо смесь каких галогенид-ионов) присутствует в растворе.

Нелинейно-оптические свойства тетрапиррольных соединений могут быть положены в основу работы визуализаторов ИК излучения и нелинейных поглощающих фильтров. Перспективно применение тетрапиррольных систем в оптических устройствах записи и хранения информации, что позволит существенно повысить плотность записи данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fabbrizzi L., Poggi A.* Chem. Soc. Rev., 1995, v. 3, p. 197—202.
2. *Кузьмицкий В.А., Соловьев К.Н., Цвирко М.П.* В кн.: Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука, 1987, с. 7—126.
3. *Stone A., Fleischner E.B.* J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 11, p. 2735—2748.
4. *Градощко А.Т., Кнюкитко В.Н., Соловьев К.Н., Цвирко М.П.* Ж. прикл. спектр., 1975, т. 23, № 3, с. 444—452.
5. *Крук Н.Н., Старухин А.С., Мамардашвили Н.Ж., Шейнин В.Б., Иванова Ю.Б.* Там же, 2007, т. 74, № 6, с. 750—755.
6. *Гуринович Г.П.* Там же, 1991, т. 54, № 3, с. 403—411.
7. *Ганжа В.А., Джагаров Б.М., Сагун Е.И.* В кн.: Фотобиология и мембранная биофизика. Под ред. И.Д. Волотовского. Минск: Технопринт, 1999, с. 244—267.
8. *Lupton J.M.* Appl. Phys. Lett., 2002, v. 81, p. 2478—2480.
9. *Vergeldt F.J., Koehorst R.B.M., Van Hoek A., Schaafsma T.* J. Phys. Chem., 1995, v. 99, № 13, p. 4397—4405.

10. Крук Н.Н., Старухин А.С. Ж. прикл. спектр., 2007, т. 74, № 4, с. 460—464.
11. Tsukahara K., Tsunimori M., Yamamoto Y. Inorg. chim. acta, 1986, v. 118, p. L21—L22.
12. Mori Y., Sasaki M., Daian C. e. a. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1992, v. 65, № 12, p. 3358—3361.
13. Крук Н.Н., Старухин А.С. Патент РФ на изобретение № 11177 от 07.07.2008.
14. Крук Н.Н., Старухин А.С. Тез. докл. всеросс. симп. «Нано-фотоника», 2007, с. 101.
15. Соловьев К.Н., Гладков Л.Л., Старухин А.С., Шкирман С.Ф. Спектроскопия порфиринов: Колебательные состояния. Минск: Наука и техника, 1985, 415 с.
16. Eastwood D.L., Gouterman M. J. Mol. Spectr., 1970, v. 35, p. 359—375.
17. Кнюкиито В.Н., Шульга А.М., Сагун Е.И., Зенькевич Э.И. Оптика и спектроскопия, 2002, т. 92, № 12, с. 59—68.
18. Kruk M., Starukhin A. Proc. SPIE, 2007, v. 6733, p. 673320-1—673320-7.
19. Старухин А.С., Крук Н.Н. Патент РФ на изобретение № 11397 от 05.09.2008.
20. Atemiya S., Buhlmann P., Umezawa Y., Jagessar R., Burns D.H. Anal. Chem., 1999, v. 71, p. 1049—1054.
21. Jagessar R.C., Shang M., Scheidt W.R., Burns D.H. J. Am. Chem. Soc., 1998, v. 120, p. 11684—11692.
22. Burns D.H., Caderon-Kawasaki K., Kularatne S. J. Org. Chem., 2005, v. 70, p. 2803—2807.
23. Panda K.P., Lee C.-H. Ibid., 2005, v. 70, p. 31483—3156.
24. Gale P.A., Sessler J.L., Kral V., Lynch V. J. Am. Chem. Soc., 1996, v. 118, p. 5140—5141.
25. Sessler J.L., Gale P.A., Genge J.W. Chem. Eur. J., 1998, v. 4, p. 1095—1099.
26. Sessler J.L., Anzenbacher P.Jr. e.a. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, v. 39, p. 3471—3478.
27. Sessler J.L., Genge J.W., Gale P.A., Kral V. ACS Symp. Ser., 2000, № 757, p. 238—254.
28. Gale P.A., Anzenbacher P.Jr., Sessler J.L. Coord. Chem. Rev., 2001, v. 222, p. 57—102.
29. Gale P.A., Twyman L.J., Handlin C.I., Sessler J.L. Chem. Commun., 1999, p. 1851—1852.
30. Setsune J., Yamaji H., Kaito T. Tetrahedron Lett., 1990, v. 31, p. 5057—5060.
31. Setsune J., Ikeda M., Iida T., Kitao T. J. Am. Chem. Soc., 1998, v. 110, p. 6572—6574.
32. Ruppert R., Jeandon C., Sgambati A., Callot H.J. Chem. Commun., 1999, p. 2123—2124.
33. Krattinger B., Callot H.J. Tetrahedron Lett., 1996, v. 37, p. 7699—7702.
34. Ka J.W., Lee C.H. Ibid., 2000, v. 41, p. 4609—4612.
35. Dolphin D. Heterocyclic Chem., 1970, v. 7, p. 272—283.
36. Sessler J.L., Anzenbacher P.Jr., Jursikova K., Miyaji H., Genge J.W., Tvermoe N.A., Allen W.E. Pure & Appl. Chem., 1998, v. 70, p. 2401—2408.
37. Sessler J.L., Zimmerman R.S., Bucher C., Kral V., Andrioletti B. Ibid., 2001, v. 73, p. 1041—1057.
38. Hong S.-J., Ka J.-W., Won D.-H., Lee C.-H. Bull. Korean Chem. Soc., 2003, v. 24, p. 661—663.
39. Койфман О.И., Мамардашвили Н.Ж., Антупин И.С. Синтетические рецепторы на основе порфиринов и их конъюгатов с каликс[4]аренами. М.: Наука, 2006, 246 с.
40. Jagessar R.C., Burns D.H. Chem. Commun., 1997, p. 1685—1686.
41. Dudic M., Lhotak P., Stibor I., Lang K., Proskova P. Org. Lett., 2003, v. 5, p. 149—152.
42. Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б., Мамардашвили Н.Ж. Ж. общей химии, 2007, т. 77, № 8, p. 1380—1385.
43. Крук Н.Н., Старухин А.С., Мамардашвили Н.Ж., Шейнин В.Б., Иванова Ю.Б. Патент РФ на изобретение № 2345352 от 27.01.2009 г.
44. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры. М.: Техносфера, 2005, 336 с.
45. Proni G., Pescitelli G., Huang X., Quaraishi N.Q., Nakanishi K., Berova N. Chem. Commun., 2002, p. 1590—1591.
46. Ambroise A., Wagner R.W. e.a. Chem. Mater., 2001, v. 13, p. 1023—1034.
47. Морозов В.В., Гнедин Б.Г., Березин Б.Д. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1989, т. 26, № 8, с. 929—933.
48. Hunter C.A., Sanders J.K.M. J. Am. Chem. Soc., 1990, v. 112, p. 5525—5534.
49. Мамардашвили Н.Ж., Сторонкина О.Е., Мамардашвили Г.М. Коорд. химия, 2004, т. 30, № 6, с. 416—420.
50. Ogoshi H., Hatakeyama H., Yamamura K., Kuroda Y. Chem. Lett., 1990, p. 51—54.
51. Ogoshi H., Hatakeyama H., Kotani J., A. Kawashima, Kuroda A. J. Am. Chem. Soc., 1991, v. 113, p. 8181—8183.
52. Mizutani T., Murakami T., Matsumi N., Kurahashi T., Ogoshi H. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, p. 1257—1259.
53. Mizutani T., Kurahashi T., Murakami T., Matsumi N., Ogoshi H. J. Am. Chem. Soc., 1997, v. 119, p. 8991—9001.
54. Tichy M. Adv. Org. Chem., 1965, v. 5, p. 115—119.
55. Aaron H.S. Top. Stereochem., 1979, v. 11, p. 1—14.
56. Singelenberg F.A.J., van der Maas J.H. J. Mol. Struct., 1991, v. 243, p. 111—119.
57. Rusin O., Král V. Chem. Commun., 1999, p. 2367—2368.
58. Král V., Rusin O., Schmidtchen F.P. Org. Lett., 2001, v. 3, p. 873—876.
59. Král V., Sessler J.L. Tetrahedron, 1995, v. 51, p. 539—542.
60. Sanders G.M., van Dijk M., van Veldhuizen A., van der Plas Y.C. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, p. 1311—1313.
61. Fiammengo R., Timmerman P., de Jong F., Reinhoudt D.N. Chem. Commun., 2000, p. 2313—2314.
62. Costanzo L., Geremia S., Randaccio L., Purrello R., Lauceri R., Sciotto D., Gulino F. G., Ravone V. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, v. 40, № 22, p. 4245—4247.
63. Крук Н.Н., Ничипорович И.Н. Ж. прикл. спектр., 2004, т. 71, № 3, с. 316—322.
64. Papkovsky D.B. Methods Enzymol., 2004, v. 381, p. 715—735.
65. Russell M.D., Gouterman M., van Zee J.A. Spectrochimica Acta, 1988, v. 44A, p. 873—882.
66. Papkovsky D.B., Olah J., Troyanovsky I. e. a. Biosens. Bioelectron., 1991, v. 7, p. 199—206.
67. Papkovsky D.B. Sensors and Actuators, 1995, v. B29, p. 213—218.
68. Борисов С.М., Васильев В.В. Ж. аналит. химии, 2004, т. 59, № 2, с. 176—181.
69. Mills A., Lepre A. Anal. Chem., 1997, v. 69, p. 4653—4659.
70. Douglas P., Eaton K. Sensors and Actuators, 2004, v. B82, p. 200—208.
71. Eaton K., Douglas B. Douglas P. Ibid., 2004, v. B97, p. 2—12.
72. Kruk N.N., Dzhangarov B.M., Galievsky V.A., Chirvony V.S., Turpin P.-Y. J. Photochem. Photobiol. B: Biol., 1998, v. 42, № 3, p. 181—190.
73. Minaritami H., Tsukada K. Sekizuka E., Oshio C. J. Pharmacol. Sci., 2003, v. 93, p. 227—233.
74. Grenoble S., Gouterman M., Khalil G. e. a. J. of Luminescence, 2005, v. 113, №1, p. 33—44.
75. Papkovsky D.B., Riordan T. J. Fluorescence, 2005, v. 15, № 4, p. 569—584.