

Список литературы

1. Feringa, Ed. B. L. Molecular switches / Ed. B. L. Feringa. – Weinheim : Wiley, 2001.
2. Klajn, R. Nanoparticles functionalized with reversible molecular and supramolecular switches / R. Klajn, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski // Chem. Soc. Rev. – 2010. – Vol. 39. – P. 2203–2237.
3. Yildiz, I. Fluorescence modulation with photochromic switches in nanostructured constructs / I. Yildiz, E. Deniz, F. M. Raymo // Chem. Soc. Rev. – 2009. – Vol. 38. – P. 1859–1867.
4. Tomasulo, M. Luminescence Modulation with Semiconductor Quantum Dots and Photochromic Ligands / M. Tomasulo, I. Yildiz, F. M. Raymo // Aust. J. Chem. – 2006. – Vol. 59. – P. 175–178.
5. Light-Controlled Molecular Switches Modulate Nanocrystal Fluorescence / L.Y. Zhu [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127. – P. 8968–8970.
6. Optical polymer materials with photocontrolled fluorescence / V. A. Barachevsky [et al.] // Opt. Mater. – 2013. – Vol. 35. – P. 1805–1809.
7. Фотгоиндуцированная модуляция излучения квантовых точек CdSe/ZnS фотохромными превращениями диарилэтиленов / В. А. Барачевский [и др.] // Кристаллография. – 2019. – № 4.

A reversible change (modulation) of the emission parameters of CdSe / ZnS quantum dots in the presence of photochromic diarylethene (DAE) molecules in toluene was found, which correlates with a change in the intensity of the absorption band of the photoinduced form of diarylethenes during their photochromic transformations.

Карпач Павел Викторович, аспирант 2-го курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, pavel_karpach@mail.ru.

Научный руководитель – **Василюк Геннадий Тимофеевич**, доцент кафедры общей физики Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, кандидат физико-математических наук, Гродно, Беларусь, vasilyuk@grsu.by.

УДК 535.34+543.421/422

П. Г. КЛИМОВИЧ, Н. Н. КРУК

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В ОСНОВНОМ И НИЖНЕМ ВОЗБУЖДЁННОМ СИНГЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ
5,10,15,20-ТЕТРАКИС-(4-СУЛЬФОНАТОФЕНИЛ)-ПОРФИРИНА**

Исследована температурная зависимость спектров поглощения и флуоресценции 5,10,15,20-тетраakis-(4-сульфонатофенил)-порфирина в слабокислых водных растворах в интервале температур 288–333 К. Обнаружено, что увеличение температуры приводит к возрастанию доли молекул в форме свободного основания в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях за счет снижения доли молекул в дважды протонированной форме.

Изучение влияния температуры на электронные спектры поглощения и люминесцентные свойства органических соединений представляет собой актуальное направление молекулярной спектроскопии, нацеленное на создание люминесцентных молекулярных термометров, оптических переключателей, управляемых тепловым воздействием, и температурных датчиков. В настоящей работе методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии исследованы температурные зависимости кислотно-основных равновесий в ядре тетрапиррольного макроцикла водорастворимого 5,10,15,20-тетраakis-(4-сульфонатофенил)-порфирина в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях. Изучено поведение $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ при изменении температуры раствора в диапазоне 288–333 К. Проанализированы роль специфической сольватации ядра тетрапиррольного макроцикла и изменения полярности водного раствора в кислотно-основных равновесиях.

Для наблюдения термохромных явлений, обусловленных влиянием температуры на кислотно-основное равновесие, рабочие растворы должны содержать молекулы исследуемого соединения в двух формах, находящихся в равновесии [1]. Для приготовления рабочего раствора к 3 мл дистиллированной воды добавляли 5 мкл разбавленного раствора монофторуксусной кислоты. В приготовленном таким образом растворе ($pH = 4,68$) при $T = 293$ К доля молекул H_2TCFP в основном электронном состоянии S_0 составляла 0,38. Долю молекул H_2TCFP в основном электронном состоянии рассчитывали на основании известных значений коэффициентов экстинкции в максимумах полосы $Sore$ для свободного основания (414 нм) и дважды протонированной формы (434 нм). При увеличении/уменьшении температуры раствора наблюдается увеличение/уменьшение доли молекул свободного основания H_2TCFP за счет уменьшения/увеличения доли молекул в дважды протонированной форме H_4TCFP^{2+} (таблица 1).

Таблица 1 – Доля свободного основания 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфонатофенил)-порфирина, квантовый выход флуоресценции и значения pK_a в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии в водном растворе при различных температурах

Т, К	[H ₂ ТСФП]		$\Phi_{\text{фл}}$	$pK_a(S_0)$	$pK_a(S_1)$	\tilde{a}
	S_0	S_1				
288	0.28	0.25	0.112	4.88	4.92	81.7
293	0.38	0.38	0.102	4.78	4.78	80.0
303	0.59	0.69	0.080	4.64	4.59	76.2
313	0.70	0.81	0.070	4.49	4.31	72.8
323	0.78	0.91	0.064	4.40	4.17	69.8
333	0.81	0.95	0.062	4.36	4.06	66.5

Спектры флуоресценции растворов измеряли при возбуждении на длине волны 424 нм. Доли молекул свободного основания [H₂ТСФП] и дважды протонированной формы [H₄ТСФП²⁺] = 1 – [H₂ТСФП] в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии рассчитывали из балансного уравнения:

$$\Phi_{\text{фл}} = [\text{H}_2\text{ТСФП}] \Phi_{0\text{фл}}(\text{H}_2\text{ТСФП}) + (1 - [\text{H}_2\text{ТСФП}]) \Phi_{0\text{фл}}(\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}), \quad (1)$$

где $\Phi_{0\text{фл}}(\text{H}_2\text{ТСФП}) = 0.058$ и $\Phi_{0\text{фл}}(\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}) = 0.13$ – квантовые выходы флуоресценции соответствующих форм.

Анализ представленных в таблице 1 данных показывает, что температурные зависимости для основного и нижнего возбужденного синглетного состояния в целом аналогичны – рост температуры сопровождается депротонированием порфирина и увеличением доли молекул свободного основания в растворе. Увеличение доли молекул свободного основания с ростом температуры указывает на сдвиги кислотно-основного равновесия, обусловленные уменьшением величин $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$. Для их определения вначале по уравнению Хендерсона-Хассельбалха (2) рассчитаны теоретические сигмоидные кривые титрования для каждой температуры [2], а затем при помощи сигмоидных кривых были определены величины $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$.

$$\tilde{\delta} = \tilde{\delta}_{i \text{ ei}} + (\tilde{\delta}_{i \text{ aen}} + \tilde{\delta}_{i \text{ ei}}) \frac{10^{n(pH - pK_a)}}{1 + 10^{n(pH - pK_a)}}, \quad (2)$$

где x , $x_{\text{мин}}$ и $x_{\text{макс}}$ – текущее (при данном pH), минимальное и максимальное значения доли молекул свободного основания; n – индекс Хилла, описывающий кооперативность депротонирования.

Более выраженное изменение $pK_a(S_1)$ по сравнению с $pK_a(S_0)$ в одинаковом температурном диапазоне указывает на сильные отличия в сольватации основного и нижнего возбужденного синглетного состояния. Основываясь на значительном увеличении величины сдвига Стокса дважды протонированной формы по сравнению со свободным основанием предполагается наличие конформационной релаксации в S_1 состоянии. Амплитуда отклонения макроциклических атомов от средней плоскости макроцикла в S_1 состоянии возрастает, что приводит к увеличению доступности пиррольных протонов для молекул воды. Число молекул растворителя в первой координационной сфере определяет стехиометрию сольватации и соотносится с диэлектрической проницаемостью растворителя. Анализ представленной на рисунке 1 зависимости показывает, что она описывается линейной функцией диэлектрической проницаемости. Очевидно, что как для S_0 , так и для S_1 состояний усиление сольватации ядра макроцикла с увеличением диэлектрической проницаемости препятствует диссоциации протонов и стабилизирует дважды протонированную форму.

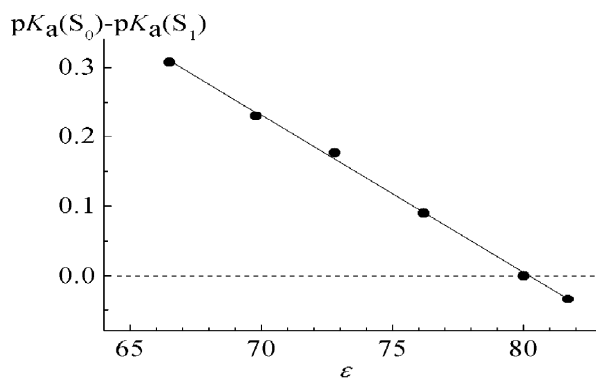


Рисунок 1 – Зависимость ($pK_a(S_0) - pK_a(S_1)$) от диэлектрической проницаемости раствора

Различный наклон зависимостей величин $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ от диэлектрической проницаемости приводит к их пересечению при значении $\bar{a} = 80$ (при 293 К). Это означает, что при температурах, превышающих 293 К, основность нижнего возбужденного синглетного состояния ниже, чем у основного состояния, и наоборот, при температурах, превышающих 293 К, основность основного состояния ниже, чем у нижнего возбужденного синглетного состояния. Скорее всего, это обусловлено зависимостью межмолекулярных взаимодействий и характера сольватных оболочек от температуры. Для проверки этого предположения были определены термодинамические характеристики процесса депротонирования при помощи уравнения Вант-Гоффа. Анализ полученных данных показал, что во всем исследованном температурном диапазоне зависимости не линеаризуются, приобретают вид выпуклых кривых по отношению к оси абсцисс. Такой вид графика Вант-Гоффа обусловлен тем, что кроме неспецифической сольватации (которая обусловлена только изменением диэлектрической проницаемости) наблюдается специфическая сольватация, действующая при изменении температуры аналогично действию неспецифической, а значит усиливающая ее. При более низких температурах наблюдается смещение равновесия в направлении стабилизации дважды протонированной формы, а при более высоких в направлении стабилизации свободного основания.

Таблица 2 – Энергия активации E_a процесса депротонирования макроцикла порфирина в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях в водном растворе при различных температурах

Т, К	$E_a, \text{ см}^{-1}$ (кДж/моль)	
	S_0	S_1
313–333	420 ± 100 (5.0)	280 ± 100 (3.4)
< 293	1700 ± 200 (20.3)	4700 ± 200 (56.2)

Так как макроскопические характеристики воды в данном температурном диапазоне изменяются монотонно, причина таких превращений заключается в специфических межмолекулярных взаимодействиях в сольватной оболочке растворенной молекулы. Известно, что в воде формируется разветвленная сеть водородных связей, структура которой в исследуемом температурном диапазоне описывается сосуществованием двух форм воды А и В. Форма А с разупорядоченными водородными связями доминирует при высоких температурах и форма В, с структурированными водородными связями доминирует при низких температурах. Предполагается что наблюдаемые изменения кислотно-основных свойств являются следствием формирования различных по структуре и свойствам сольватных оболочек молекулы порфирина из-за различного вклада форм воды А и В в изменение диэлектрической проницаемости. Доминирование формы А или В не меняет направленности протекающих процессов протонирования или депротонирования, а лишь усиливают уже имеющийся эффект неспецифической сольватации.

При более высоких температурах, и доминировании формы А, происходит формирование «рыхлой» сольватной оболочки с небольшой энергией сольватации, что обеспечивает эффективную сольватацию диссоциированных протонов. В результате свободное основание порфирина стабилизируется. Понижение температуры вызывает возрастание доли формы В в растворе. Для сольватации протона после диссоциации требуются значительные энергетические затраты, что является невыгодным процессом в «жесткой» структурированной сети водородных связей, и приводит к стабилизации дважды протонированной формы [3].

Таким образом, в работе показано, что термохромизм 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфonatoфенил)-порфирина в водном растворе обусловлен смещением кислотно-основного равновесия между свободным основанием и дважды протонированной формой. Установлено, что увеличение доли молекул в форме свободного основания при увеличении температуры раствора обусловлено результатом одновременного протекания универсальных взаимодействий, вызванных уменьшением полярности микроокружения молекулы порфирина при увеличении температуры, и процессов специфической сольватации, вызванных существованием двух форм воды, которые различным образом сольватируют молекулы в растворе. Энергия активации E_a процесса депротонирования макроцикла порфирина при понижении температуры, когда значительная часть молекул порфирина сольватируется водой в форме В, значительно больше, чем при высокой температуре, когда молекулы порфирина преимущественно сольватируются водой в форме А. При этом характер изменения величины $pK_a(S_1)$ нижнего возбужденного синглетного S_1 состояния по отношению к величине $pK_a(S_0)$ в основном S_0 состоянии определяется различным соотношением величин энергии активации E_a : при температурах < 293 К энергия активации большая в S_1 состоянии, а при более высоких температурах большей оказалась энергия активации в основном S_0 состоянии.

Список литературы

1. Термохромизм растворов корролов в этаноле / Ю. Х. Аджиб [и др.] // Журн. прикл. спект. – 2019. – № 86. – С. 697–704.
2. Берштейн, И. Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии / И. Я. Берштейн, Ю. Л. Каминский. – М.: Химия, 1986. – 200 с.

3. Климович, П. Г. Спектральные проявления специфической сольватации 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфонатофенил)-порфирина и его дважды протонированной формы в водных растворах / П. Г. Климович, А. Б. Крылов, Н. Н. Крук // Журн. прикл. спектр. – 2021. – № 88. – С. 25–33.

The temperature dependence of the electronic absorption and fluorescence spectra of 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatophenyl)-porphyrin in weak acid aqueous solutions was studied in the temperature range of 288–333 K. It was found that the fraction of molecules in the form of a free base in the ground S_0 and lowest excited singlet S_1 states increases with the temperature increase, due to a decrease in the fraction of molecules in the doubly protonated form.

Климович Павел Геннадьевич, студент факультета технологии органических веществ Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь, darkkarkasson@gmail.com.

Крук Николай Николаевич, заведующий кафедрой физики Белорусского государственного технологического университета, доктор физико-математических наук, Минск, Беларусь, m.kruk@belstu.by.

Научный руководитель – *Крук Николай Николаевич*, заведующий кафедрой физики Белорусского государственного технологического университета, доктор физико-математических наук, Минск, Беларусь, m.kruk@belstu.by.

УДК 539.2

И. В. КОБЛОВ, Ю. КУЗИВ, С. МУХАММЕД

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АРИЛЗАМЕЩЁННЫХ ПОРФИРИНОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С СОПОЛИМЕРАМИ ДЕКСТРАНА⁵

Проведено спектральное исследование процессов формирования комплексов арилзамещённых порфиринов с сополимерами декстрана. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что процесс комплексообразования с полимерами на основе конъюгатов декстрана и поли-N-изопропилакриламида сильно зависит от физико-химических свойств арильных заместителей в арилзамещённых порфиринах.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является одним из эффективных методов лечения онкологических и ряда других заболеваний. В основе данного метода лежит комбинированное воздействие на патологически изменённые клетки и ткани квантов света и особых веществ – фотосенсибилизаторов (ФС). Основным направлением развития ФДТ является поиск и изучение новых оптимальных ФС, использование которых позволит обеспечить оптимальную результативность лечения [1]. Арилзамещённые порфирины (АП) относятся к группе перспективных ФС, обладающих подходящими фотофизическими свойствами, и которые могут быть достаточно просто синтезированы. Одним из основных сдерживающих факторов использования АП в ФДТ является их низкая растворимость в воде, а также относительно невысокая селективность накопления в трансформированных тканях. Эти факторы снижают их фотосенсибилизирующую эффективность при использовании в клинической практике ФДТ.

Ввиду этого были предложено использовать специальную систему введения ФС, на основе сополимеров декстрана и поли-N-изопропилакриламида, в качестве средства для увеличения растворимости, а также для повышения селективности доставки АП к различным мишеням [2]. Ранее было продемонстрировано, что образование комплексов неполярных порфиринов с данным типом сополимером позволяет сохранить их мономерное состояние даже после добавления сыворотки крови человека. Также было показано, что структурное состояние таких сополимеров зависит от температуры [3]. Следовательно, такие полимеры могут быть использованы для контролируемой доставки ФС при проведении ФДТ.

Основной целью работы явилось спектральное исследование процессов формирования комплексов АП с сополимерами на основе декстран70-поли(N-изопропилакриламида) [Д70П].

В работе использовали АП: 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трифенил-порфирин (г-ТФП), мезо-тетра(4-метоксифенил)-порфин (м-ТМФП), мезо-тетрафенилпорфирин (м-ТФП), мезо-тетра(м-гидроксифенил)-порфин (м-ТГФП). Разветвлённые сополимеры декстран70-поли(N-изопропилакриламида) были синтезированы методом радикальной полимеризации с использованием окислительно-восстановительной системы Ce(IV)/HNO_3 : полиакриламид прививался на декстран, производство «Serva», с молекулярной массой $M_w = 7 \times 10^4$ г/моль [4]. Спектрально-флуоресцентные характеристики АП в растворах и в комплексах с сополимером исследовались на спектрофлуориметре Solar CM-2203 (Беларусь), оборудованном термостатируемой ячейкой с магнитной мешалкой.

⁵Работа выполнена при поддержке БРФФИ, грант № M19UKRG-002; совместного ГКНТ РБ и МОН Украины, грант № M110-2019.