

Тетра(1,1,4,4-тетраметил-6,7-тетралино)порфиразин – новый люминесцентный сенсор лазерной генерации синглетного кислорода в растворах

А.А.Красновский мл.*, К.Швайцер**, Х.Лайсманн**, Ч.Таниелиан**, Е.А.Лукьянец***

Исследованы спектры поглощения и флуоресценции, а также квантовые выходы флуоресценции и генерации синглетного кислорода 1O_2 в насыщенном воздухе растворе нового синтетического красителя тетра(1,1,4,4-тетраметил-6,7-тетралино)порфиразина (ТМТП) в бензоле. Показано, что по фотофизическим свойствам это соединение подобно ранее изученному тетра(4-трет.-бутил)фталочианину (ТБФЦ), но в отличие от него обладает более длинноволновыми полосами поглощения и флуоресценции. При лазерной генерации синглетного кислорода ТМТП излучает индуцированную 1O_2 замедленную флуоресценцию, причем эффективность индуцированного 1O_2 образования возбужденных молекул ТМТП вдвое больше, чем у ТБФЦ. Показано, что ТМТП может применяться в качестве эффективного люминесцентного сенсора синглетного кислорода.

Ключевые слова: синглетный молекулярный кислород, замедленная флуоресценция, фосфоресценция, фталочианин.

Введение

Известно, что при фотосенсибилизированной красителями генерации синглетного 1A_g -состояния молекулярного кислорода 1O_2 в насыщенных воздухом растворах одновременно с ИК фосфоресценцией на $\lambda = 1270$ нм, соответствующей переходу молекулы O_2 из синглетного в основное состояние, возникает коротковолновое свечение в области $\lambda = 600–800$ нм [1–5]. Кинетика затухания этого свечения и зависимость его интенсивности от интенсивности возбуждения соответствуют представлению о том, что за излучение одного фотона ответственны две молекулы 1O_2 .

Спектральные исследования показывают, что периода коротковолнового свечения сильно зависит от фотофизических свойств красителей и кислорода. В растворах красителей, главный максимум флуоресценции которых лежит в области $\lambda \leq 600$ нм, коротковолновое свечение излучалось, главным образом, димерами (димольми) (1O_2)₂. В растворах красителей с главным максимумом флуоресценции в области $\lambda \geq 700$ нм спектр свечения совпадал со спектром флуоресценции красителей, т. е. наблюдалась индуцированная синглетным кислородом замедленная флуоресценция (ЗФ) красителей [1–5].

В зависимости от природы красителя квантовая эффективность ЗФ изменялась на 8 порядков. Наиболее интенсивная ЗФ наблюдалась в растворах некоторых фталочианинов и нафталочианинов [3–9]. Наиболее подробные исследования были выполнены в растворах тетра(4-трет.-бутил)фталочианина (ТБФЦ). Квантовый выход ЗФ в растворах этого красителя достигал 0.2–0.4, что

превышает квантовый выход ИК фосфоресценции 1O_2 на 2–4 порядка [8, 9]. В связи с этим регистрация ЗФ в качестве перспективного метода исследования 1O_2 в химических системах представляет большой интерес, а поиск новых соединений, способных к эффективному излучению ЗФ, приобретает весьма существенное значение.

Настоящая работа является продолжением серии предшествующих работ, посвященной анализу индуцированной синглетным кислородом ЗФ красителей [3–6, 8–12]. Цель работы состояла в исследовании ЗФ и фотофизических параметров нового синтезированного в ГНЦ НИОПИК соединения – тетра(1,1,4,4-тетраметил-6,7-тетралино)порфиразина (ТМТП), формула которого приведена на рис.1. Это соединение является производным фталочианина, содержащим в бензольных кольцах симметрично расположенные алифатические 1,1,4,4-тетраметилциклогексановые фрагменты, четвертичные углеродные атомы которых, как и трет.-бутильные группы у ранее изученного ТБФЦ, увеличивают его растворимость в органических растворителях. В отличие от

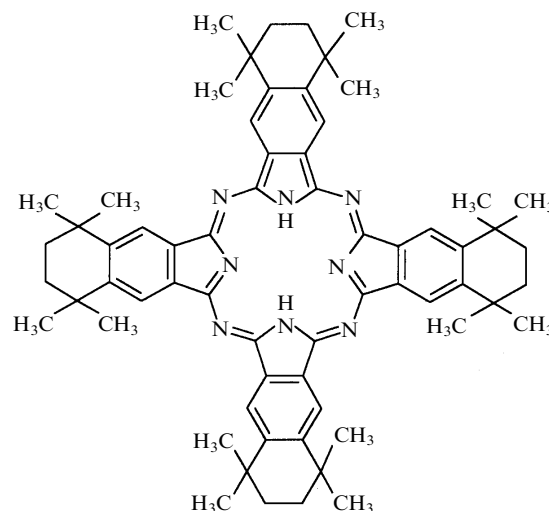


Рис.1. Формула тетра(1,1,4,4-тетраметил-6,7-тетралино)порфиразина.

*Институт биохимии им. А.Н.Баха РАН, Россия, 117071 Москва, Ленинский просп., 33

**Laboratoire de Photochimie, École Européenne de Chimie Polymers et Matériaux de Strasbourg, France, 67087, Strasbourg, 25, rue Becquerel

***ГНЦ РФ – Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей, Россия 103787, Москва, ул. Садовая, 1/4

Поступила в редакцию 28 октября 1999 г., после доработки – 15 февраля 2000 г.

ТБФЦ, существующего в виде смеси изомеров, различающихся взаимным расположением *трет.*-бутильных групп, что затрудняет интерпретацию полученных с его использованием данных, ТМТП является индивидуальным соединением, т. е. изомеров не имеет. Кроме того, введение тетраметилциклогексановых фрагментов не искажает истинную молекулярную симметрию фталоцианина (D_{2h}), тогда как у ТБФЦ она сохраняется лишь условно как симметрия хромофорной части (без учета заместителей).

1. Материалы и методы

Спектральные и люминесцентные измерения проводились в прямоугольной кювете сечением 4×10 мм. Спектры поглощения растворов красителей измерялись на спектрофотометре Uvikon 930 (Kontron Instruments, Милан, Италия). Спектры флуоресценции измерялись на спектрофлуориметре Perkin Elmer LS50 (Англия), который позволял измерять также и спектры возбуждения флуоресценции красителей.

Для регистрации фосфоресценции синглетного ксилора на $\lambda = 1270$ нм применялся прибор фирмы Edinburgh Analytical Instruments (Эдинбург, Шотландия). В качестве источника возбуждающего света использовалась третья гармоника (355 нм) Nd:YAG-лазерного генератора (Continuum minilite, США). Энергия лазерной вспышки составляла 0.9 мДж, частота повторения вспышек – 10 Гц, длительность вспышки – 4 нс, диаметр лазерного пучка – 3 мм, плотность лазерной энергии 13 мДж/см². Возбуждение осуществлялось под углом 90° по отношению к фотодетектору, в качестве которого использовался криогенный германиевый фотодетектор EO-817 фирмы North Coast Corporation (Санта Клара, Калифорния, США), охлаждаемый жидким азотом. Фосфоресценция регистрировалась через граничный светофильтр, пропускающий свет в области $\lambda > 1100$ нм (максимальное пропускание 50 %).

Замедленная флуоресценция регистрировалась на той же установке через граничный светофильтр, пропускающий в области $\lambda > 630$ нм. Аналоговый сигнал фотодетектора регистрировался цифровым осциллографом (Tektronix Tekscope) и затем обрабатывался на персональном компьютере с использованием программного обеспечения фирмы Edinburgh Analytical Instruments и программы Excel Spread Sheet. Установка позволяла измерять кинетические кривые затухания люминесценции после лазерной вспышки. Кинетические кривые получались в результате накопления и усреднения сигнала от 20 – 100 лазерных вспышек. Временное разрешение составляло несколько микросекунд.

Красители ТМТП и ТБФЦ, полученные по методикам, описанным в работах [13, 14], были любезно предоставлены С.А.Михаленко и Л.И.Соловьевой. Бензол, тетрафенилпорфирин и феналенон получены от Aldrich Chemical Company (Миллуоки, Висконсин, США).

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Спектры поглощения и флуоресценции

Спектры поглощения ТБФЦ и ТМТП в бензоле сопоставлены на рис.2. В спектрах поглощения наиболее интенсивны самые длинноволновые полосы на $\lambda = 699$ нм у

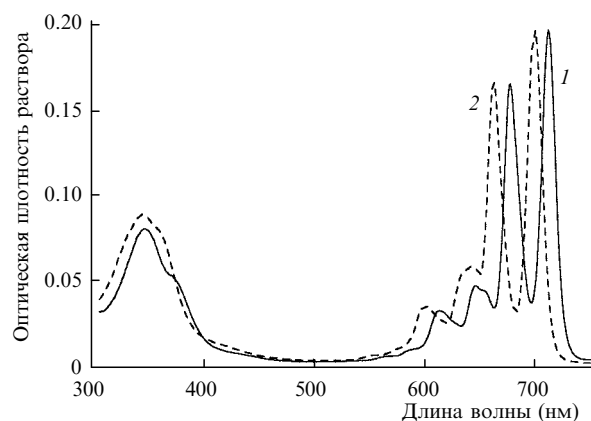


Рис.2. Спектры поглощения растворов ТМТП (1) и ТБФЦ (2) в бензоле при комнатной температуре.

ТБФЦ и $\lambda = 711$ нм у ТМТП, которые в молекулах этого типа, как известно, принадлежат электронным Q_y -переходам [15]. Коэффициенты молярной экстинкции в максимумах указанных полос равны $1.7 \cdot 10^5$ моль/(л·см) для ТБФЦ [13] и $2.5 \cdot 10^5$ моль/(л·см) для ТМТП [14]. Примерно на 20 % слабее Q_x -полосы поглощения, расположенные на $\lambda = 663$ нм у ТБФЦ и $\lambda = 676$ нм у ТМТП.

Спектры флуоресценции показаны на рис.3. Чтобы исключить реабсорбцию флуоресценции красителями, для спектральных измерений были использованы растворы, оптическая плотность которых в максимуме Q_y -полос не превышала 0.05. Главные максимумы флуоресценции расположены на $\lambda = 703$ нм у ТБФЦ и $\lambda = 715$ нм у ТМТП. В длинноволновой области видны колебательные максимумы на $\lambda = 740$ и 770 нм у ТБФЦ и на $\lambda = 755$ и 810 нм у ТМТП. В коротковолновой области наблюдаются малоинтенсивные полосы вблизи $\lambda \approx 670$ нм в растворе ТБФЦ (см. также [3–5, 8]) и вблизи $\lambda \approx 680$ нм в растворе ТМТП, причем интенсивность коротковолновой полосы в спектре флуоресценции ТМТП существенно больше (рис.3).

Спектры возбуждения всех полос флуоресценции в пределах точности измерений не отличались от спектров поглощения красителей. Из сравнения рис.2 и 3 видно, что главная полоса флуоресценции ТМТП смещена на 4 нм в длинноволновую сторону по сравнению с длинноволновой полосой поглощения рассмотренных красителей. При этом зеркальная симметрия между спектрами поглощения и спектрами флуоресценции красителей от-

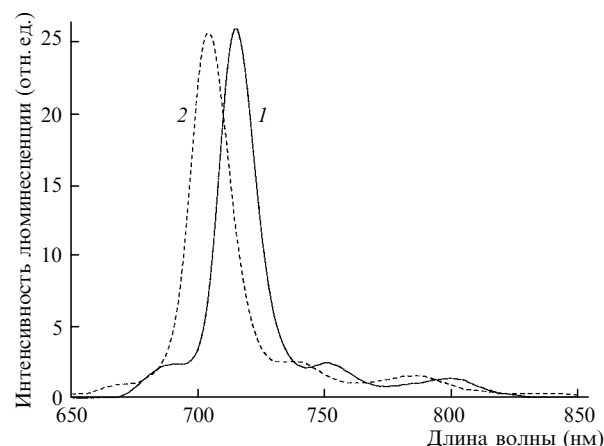


Рис.3. Спектры флуоресценции растворов ТМТП (1) и ТБФЦ (2) в бензоле при комнатной температуре.

сутствует. Полученные экспериментальные данные показывают, что спектры флуоресценции красителей определяются электронными Q_y -переходами в их молекулах, а Q_x -переходы в излучении флуоресценции не участвуют.

2.2. Квантовый выход флуоресценции γ_f

При определении этого параметра в растворах ТБФЦ и ТМТП флуоресценция возбуждалась со стороны узкой грани кюветы, а регистрировалась под углом 90° к направлению возбуждающего пучка со стороны широкой грани. Интенсивность флуоресценции рассчитывалась с помощью программы Excel как площадь под спектром флуоресценции с учетом спектральной чувствительности флуоресцентной установки. Относительные γ_f определялись при возбуждении в области полос поглощения красителей на $\lambda = 600–700$ нм. Для исключения реабсорбции использовались растворы с оптической плотностью в максимумах Q_y -полос не более 0.08.

Полученные результаты показывают, что квантовый выход флуоресценции ТМТП в пределах погрешности измерений ($\pm 10\%$) совпадает с квантовым выходом флуоресценции ТБФЦ. Из литературных данных известно, что для ТБФЦ $\gamma_f \approx 0.7–0.77$ [16–18]. Таким образом, ТМТП имеет то же самое γ_f .

2.3. Квантовые выходы генерации синглетного кислорода γ_d

Для исследования использовались растворы ТБФЦ, ТМТП, тетрафенилпорфирина (ТФП) и феналенона. Возбуждение фосфоресценции осуществлялось в слое толщиной 4 мм. Оптическая плотность растворов в области излучения лазера ($\lambda = 355$ нм) составляла 0.20–0.24. Это соответствовало концентрациям ТБФЦ ~ 10 мкмоль/л, ТМТП – 7 мкмоль/л, ТФП и феналенона – 50 мкмоль/л. При возбуждении лазерными импульсами наблюдалась фосфоресценция 1O_2 с временем затухания 30 мкс (рис.4), что соответствует времени жизни синглетного кислорода в бензоле.

Относительные квантовые выходы генерации синглетного кислорода определялись по стандартной методике путем сравнения относительных начальных интенсивнос-

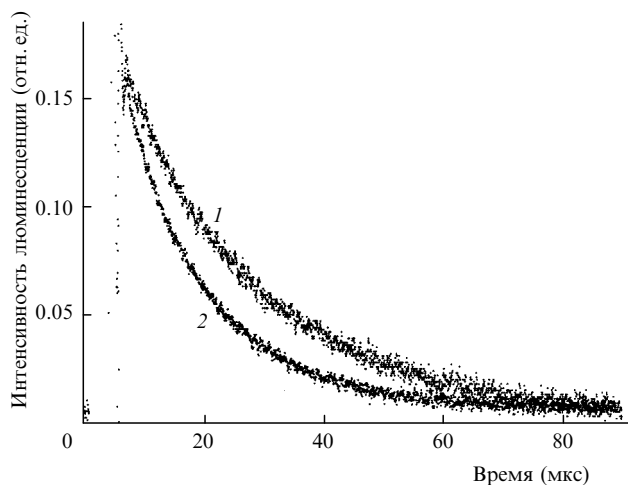


Рис.4. Кинетика затухания фотосенсибилизированной ТМТП фосфоресценции синглетного кислорода в насыщенном воздухе бензоле (1) и индуцированной синглетным кислородом ЗФ этого красителя (2) в том же растворе после лазерной вспышки (интенсивности нормированы на начальную интенсивность свечения) в результате усреднения по 50 (1) и по 10 (2) лазерным вспышкам.

Табл.1. Экспериментально измеренные и описанные в литературе квантовые выходы генерации синглетного кислорода красителями при лазерном возбуждении.

Фотосенсибилизатор	Эксперимент	Литературные данные
	γ_d (отн. ед.)	γ_d
Феналенон	1.0	0.95–1.0 [20]
ТФП	0.74	0.65–0.80 [17, 18, 20–24]
ТБФЦ	0.20	0.17–0.27 [4, 5, 17, 18, 20, 25]
ТМТП	0.18	–

тей фосфоресценции кислорода после лазерной вспышки, нормированных на число поглощенных за время вспышки фотонов [19]. Рассчитанные таким образом относительные γ_d приведены в табл.1. В качестве стандартного вещества в этих измерениях использован феналенон, который, согласно литературным данным [20], генерирует синглетный кислород с квантовым выходом около единицы. Как видно из табл.1, полученные в наших опытах γ_d для ТФП и ТБФЦ соответствуют описанным ранее. Для ТМТП квантовый выход генерации синглетного кислорода ранее не измерялся, из табл.1 видно, что он близок к γ_d для ТБФЦ.

2.4. Индуцированная синглетным кислородом ЗФ красителей

Как указывалось выше, ТБФЦ обладает уникальным свойством: при генерации синглетного кислорода растворы ТБФЦ излучают ЗФ, квантовый выход которой при лазерном возбуждении достигает 0.20–0.40. Нами показано, что ТМТП обладает тем же свойством. Замедленная флуоресценция регистрировалась через красный граничный светофильтр, пропускающий в области $\lambda > 630$ нм. Поскольку ЗФ существенно интенсивнее фосфоресценции, перед фотодетектором дополнительно устанавливался нейтральный фильтр, ослабляющий ЗФ примерно в 50 раз. В таких условиях фосфоресценция 1O_2 не регистрировалась и наблюдалась только ЗФ.

Кинетика затухания ЗФ является экспоненциальной (рис.4). В соответствии с ранее полученными данными [3–6] время затухания ЗФ вдвое меньше времени затухания фосфоресценции синглетного кислорода. Это отражает тот факт, что ЗФ возникает в результате серии последовательных процессов, приводящих к тому, что одна молекула красителя аккумулирует энергию двух молекул синглетного кислорода [6, 10]. Подробный анализ механизма свечения выходит за рамки настоящей работы. Современные представления об этом изложены в работах [7–12, 26] (см. также приведенные в них ссылки).

Для определения относительной эффективности индуцированного синглетным кислородом образования возбужденных молекул красителей в растворах ТБФЦ и ТМТП мы использовали предложенный нами ранее коэффициент [12]

$$\alpha = \frac{(I_{df}^0/I_{ph}^0)k_T}{\gamma_f[{}^1O_2]_0[Dye]},$$

где I_{df}^0 и I_{ph}^0 – начальные интенсивности соответственно ЗФ красителей и фосфоресценции кислорода, полученные путем экстраполяции кривых затухания люминесценции к нулевому моменту времени; k_T – константа скорости излучательной дезактивации 1O_2 ; $[{}^1O_2]_0$ – концентрация синглетного кислорода сразу после лазерной вспышки;

Табл.2. Относительные коэффициенты α в насыщенных воздухом растворах красителей при фотосенсибилизированной самими красителями или феналеноном генерации $^1\text{O}_2$.

Фотосенсибилизатор	Излучатель ЗФ	I_{df}^0 (отн. ед.)*	I_{ph}^0 (отн. ед.)	[Dye] (мкмоль/л)	α (отн. ед.)
ТБФЦ	ТБФЦ	0.24	0.21	97	1.0
ТМТП	ТМТП	0.24	0.17	62	2.3
Феналенон	ТБФЦ	0.85	0.96	16	1.0
Феналенон	ТМТП	1.4	0.98	11.8	2.3

*Измерено с использованием нейтрального светофильтра, ослабляющего ЗФ примерно в 50 раз.

[Dye] – концентрация красителя. В качестве фотосенсибилизаторов образования синглетного кислорода служили сами красители, излучающие ЗФ, или феналенон. Оптические плотности растворов фотосенсибилизаторов в области лазерного излучения ($\lambda = 355$ нм) составляли 0.22 ± 0.02 .

Поскольку измерения проводились только в одном растворителе (бензоле), то во всех опытах k_T были одинаковыми. Концентрация молекулярного кислорода, который, как было показано ранее, эффективно тушит ЗФ [7, 12, 26], также была одинаковой во всех опытах. Как уже указывалось, γ_f одинаковы в растворах ТБФЦ и ТМТП. В связи с этим при расчете относительных α параметры k_T и γ_f , а также концентрация кислорода не принимались во внимание. Поскольку известно, что $I_{\text{ph}}^0 = k_T [^1\text{O}_2]_0$, в качестве относительных концентраций $[^1\text{O}_2]_0$ использовались относительные интенсивности I_{ph}^0 . Полученные данные представлены в табл.2. Видно, что независимо от природы фотосенсибилизатора коэффициент α в растворе ТМТП примерно вдвое больше, чем в растворе ТБФЦ.

Таким образом, по фотофизическим свойствам ТМТП подобен ТБФЦ. Однако абсорбционные и люминесцентные полосы ТМТП, соответствующие Q_y -переходу, несколько смещены в длинноволновую сторону. ТМТП хорошо флуоресцирует и является умеренным генератором синглетного кислорода, а также излучает интенсивную, индуцированную синглетным кислородом ЗФ.

Авторы признательны С.А.Михаленко и Л.И.Соловьевой (ГНЦ НИОПИК) за предоставление образцов ТМТП и ТБФЦ. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 98-03-32071) и Ассоциации по исследованию рака (ARC, Франция)

1. Красновский А.А. м.л. *Изв.АН СССР.Сер.физич.*, **41**, 343 (1978).
2. Krasnovsky A.A. Jr. *Photochem.Photobiol.*, **29**, 29 (1979).
3. Красновский А.А. м.л., Неверов К.В. *Биофизика*, **23**, 884 (1988)
4. Krasnovsky A.A. Jr, Neverov K.V. *Chem.Phys.Letts*, **167**, 591 (1990).
5. Неверов К.В., Красновский А.А. м.л. *Оптика и спектроскопия*,

- 71, 691 (1991).
6. Krasnovsky A.A. Jr, Foote C.S. *J.Amer.Chem.Soc.*, **115**, 6013 (1993).
7. Baigel D.M., Gorman A.A., Hamblett I., Hill T.J. *J.Photochem.Photobiol.B*, **43**, 229 (1998).
8. Красновский А.А. м.л., Фу Ю., Баштанов М.Е., Мерфи С., Фут К.С. *Оптика и спектроскопия*, **83**, 616 (1997).
9. Krasnovsky A.A. Jr, Fu Y., Bashtanov M.E., Murphy S., Foote C.S., *Photochem.Photobiol.*, **67S**, 77S (1998).
10. Fu Y., Krasnovsky A.A. Jr, Foote C.S. *J.Phys.Chem.A*, **101**, 2552 (1997).
11. Баштанов М.Е., Красновский А.А. м.л. *Химия высоких энергий*, **31**, 375 (1997).
12. Баштанов М.Е., Красновский А.А. м.л. *Квантовая электроника*, **29**, 163 (1999).
13. Михаленко С.А., Барканова С.В., Лебедев О.Л., Лукьянец Е.А. *Ж.общей химии*, **41**, 2735 (1971).
14. Михаленко С.А., Соловьева Л.И., Лукьянец Е.А. *Ж.общей химии*, **61**, 996 (1991).
15. Кузьмицкий В.А., Соловьев К.Н., Цвирко М.П. *Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применения* (М., Наука, 1987, с.7–126).
16. Teuchner K., Pfarrherr A., Stiel H., Freyer W., Leupold D. *Photochem.Photobiol.*, **57**, 465 (1993).
17. Darwent J.R., Douglas P., Harriman A., Porter G., Richoux M.-C. *Coordination Chemistry Rev.*, **44**, 83 (1982).
18. Lawrence D.S., Whitten D.G. *Photochem.Photobiol.*, **64**, 923 (1996).
19. Gorman A.A., Rodgers M.A.J. *Handbook of organic photochemistry* (Boca Raton, USA. CRC Press, 1989, v. 2, p. 229).
20. Schmidt R., Tanielian C., Dunsbach R., Wolf C. *J.Photochem. Photobiol.A*, **79**, 11 (1994).
21. Красновский А. А. м.л., Егоров С.Ю., Назарова О.В., Ярцев Е.И., Пономарев Г.В. *Биофизика*, **32**, 982 (1987).
22. Bonnett R., McGarvey D.J., Harriman A., Land E.J., Truscott T.G., Winfield U.-J. *Photochem.Photobiol.*, **48**, 271 (1988).
23. Джагаров Б.М., Гуринович Г.П., Новиченков В.Е., Салохиддинов К.И., Шульга А.М., Ганжа В.А. *Хим.физика*, **6**, 1069 (1988).
24. Tanielian C., Wolf C. *J.Phys.Chem.*, **99**, 9825 (1995).
25. Keir W.E., Land E.J., McLenan A.H., McGarvey D.J., Truscott T.G. *Photochem.Photobiol.*, **46**, 587 (1987).
26. Murphy S., Kondo K., Foote C.S. *J.Amer.Chem.Soc.*, **121**, 3751 (1999).

A.A.Krasnovsky Jr, C.Schweitzer, H.Leismann, C.Tanielian, E.A. Luk'yanets. **Tetra(1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino)porphyrzine – a novel luminescence sensor of laser-induced singlet oxygen production in solutions.**

Absorption and fluorescence spectra and quantum yields of fluorescence and laser-induced singlet oxygen generation were studied in air-saturated solutions of a newly synthesised dye, tetra(1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino)porphyrzine (TMTP), in benzene. Photophysical properties of TMTP are similar to those of previously studied tetra(4-tert-butyl)phthalocyanine (TBPC). However, the TMTP absorption and fluorescence bands of TMTP are shifted to the longer wavelengths compared to those of TBPC. The laser-induced generation of singlet molecular oxygen in TMTP solutions caused strong singlet oxygen-sensitised delayed fluorescence of the dye. The efficiency of singlet-oxygen-sensitised formation of excited TMTP molecules is two times higher than that of TBPC. It is shown that TMTP can serve as an efficient luminescence sensor of singlet oxygen.