

**Российская Академия наук  
Российский фонд фундаментальных исследований  
Федеральное агентство научных организаций  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии  
им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук  
Секция «Физическая химия нано- и супрамолекулярных  
систем» научного совета по физической химии РАН  
Кубанский Государственный Университет  
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева**



## **СБОРНИК СТАТЕЙ**

**VII Международная конференция  
по физической химии  
краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов**

*10 сентября – 14 сентября 2018 г.*

**ТУАПСЕ**

ISBN 978-5-4465-2042-8

УДК 544

ББК 24.5

C28

Физическая химия краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов : сб. статей. Под ред. Райтмана О.А., Селектор С.Л., Хасбиуллин Р.Р.– Москва: ИФХЭ РАН, 2018. – Вып. VII. – 69 с.

Сборник статей подготовлен по материалам, представленным участниками VII Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, посвященной 150-летию основания Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. Содержание сборника отражает тематику докладов участников, представленных на различных секциях конференции, и охватывает широкий круг фундаментальных и прикладных проблем, связанных с дизайном и синтезом макрогетероциклических соединений, методами изучения свойств краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, а также методами их супрамолекулярной сборки. Издание адресовано специалистам, работающим в области физики, физической химии и химии молекул и супрамолекулярных систем.

**Рецензионная комиссия**

д.х.н., доц. Селектор С.Л.  
чл.-корр. РАН Горбунова Ю.Г.  
д.х.н., проф. Арсланов В.В.  
д.х.н., проф. РАН Калинина М.А.  
к.х.н. Райтман О.А.  
к.х.н. Шокуров А.В.  
д.х.н., доц. Щербина А.А.  
к.х.н. Хасбиуллин Р.Р.

**Ответственный редактор:**

к.х.н. Райтман О.А.

**Редакционная комиссия:**

к.х.н. Райтман О.А., д.х.н., доц. Селектор С.Л. к.х.н. Хасбиуллин Р.Р.

ISBN 978-5-4465-2042-8



9 785446 520428 >

**Конференция проведена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-03-20070\_г.**

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2018

## Термическая стабильность комплекса пирен–димер $\beta$ -циклодекстрина с ароматическими аминокислотами.

С. В. Титов<sup>а</sup>, В. Г. Авакян<sup>а, б</sup>, В. Б. Назаров<sup>в</sup>

<sup>а</sup>Центр фотохимии РАН, Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук» 19421, Москва, ул. Новаторов, 7а, кор. 1. Российская Федерация.

<sup>б</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт» (Государственный университет) 141700, Долгопрудный, Институтский пер. 9. Российская Федерация.

<sup>в</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН

142432 Черноголовка, просп. Акад. Семенова, 1. Российская Федерация.

*Флуоресцентный хемосенсор, в основе которого находится супрамолекулярный комплекс пирен– $2\beta$ -циклодекстрин ( $\text{Pyr}@2\beta\text{CD}$ , **I**) проявляет термическую стабильность в водном р-ре в отсутствие и в присутствии аминокислот (АК) Phe, Trp, Tyr и His, образующих с **I** комплексы включения типа  $2\text{AA}@2\beta\text{CD}$ . Согласно молекулярно-динамическому моделированию, комплексы **I** с Phe и Trp термически стабильны вплоть до температуры кипения, тогда как молекулы His и Tyr покидают полости **I**, выходя в водный р-р, после 25 и 60° С, соответственно.*

*Fluorescent chemosensor which is based on the supramolecular complex pyren– $2\beta$ -cyclodextrin ( $\text{Pyr}@2\beta\text{CD}$ , **I**) exhibits thermal stability in water solution in the absence and in the presence of amino acids (AA) Phe, Trp, Tyr and His formed with **I** inclusion complexes so as  $2\text{AA}@2\beta\text{CD}$ . According to molecular dynamics simulations, complexes **I** with Phe and Trp are thermally stable up to boiling point, while molecules His and Tyr are going out the cavity **I** into the aqueous solution after 25 and 60° C, respectively.*

Поиск высокочувствительных хемосенсоров (ХС), пригодных для идентификации малых молекул является актуальной задачей. Ранее нами [1,2] в качестве флуоресцентного ХС был предложен комплекс пирен@ $2\beta$ -циклодекстрин ( $\text{Pyr}@2\beta\text{CD}$ , **I**), образующийся за счёт самосборки в водном растворе пирена и  $\beta\text{CD}$  и способный к включению в него малых органических молекул-аналитов (А). Роль флуоресцентного зонда в нем играет пирен благодаря чувствительности относительной интенсивности вибронных линий в его спектре флуоресценции к химической природе контактирующего с ним А [3]. Добавленные А, а также ароматические аминокислоты (АК) действительно вытесняют имеющуюся внутри комплекса «высокоэнергетические» молекулы воды [4], давая комплексы включения типа  $2\text{A}@2\beta\text{CD}$  [1,2] и  $2\text{AK}@2\beta\text{CD}$  (АК = Phe, Trp, Tyr и His) [5]. При этом ХС обладает высокой чувствительностью к добавлению А на уровне микромолярных концентраций [1,2,5]. Поскольку метод молекулярной динамики (МД) позволяет непосредственно учесть влияние воды и температуры на структуру комплексов включения, мы провели МД исследование термической стабильности комплекса **I** в отсутствие и в присутствии АК. Полученные результаты мы сравнили с проведенным нами спектральным исследованием влияния температуры на стабильность **I** и комплекса  $2\text{Phe}@2\beta\text{CD}$  в воде.

Спектры электронного поглощения в области  $3.2 \cdot 10^4 \div 2.8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  комплекса **I** в воде (концентрации пирена и  $\beta\text{CD}$   $2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$  и  $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ , соответственно) и с добавленным Phe ( $C = 6.4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ) измерены на спектрофотометре Specord M40 с разрешением  $20 \text{ см}^{-1}$  в температурном интервале  $20 \div 55 \text{ }^\circ\text{C}$ . Полученные спектры представлены на рис. 1.

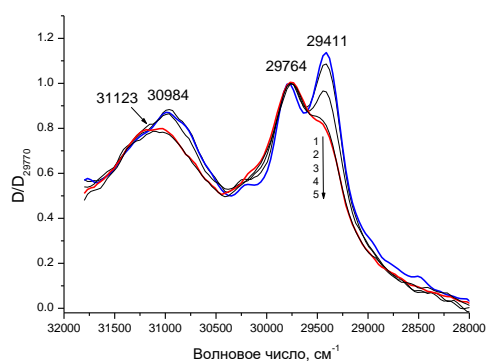


Рис. 1а Нормированные спектры электронного поглощения комплекса «Pyr@2βCD» при температурах 22, 33, 40.6, 43.9 и 53.7° С (1,2,3,4 и 5, соответственно)

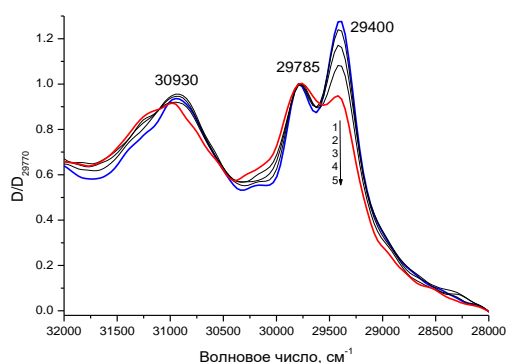


Рис. 1б. Нормированные спектры электронного поглощения комплекса Phe@Pyr@2βCD при температурах 20, 25, 35.6, 45 и 55.1° С (1,2,3,4 и 5, соответственно)

Анализ спектров показал, что полоса  $\sim 29770 \text{ cm}^{-1}$ , характеризует поглощение чистого пирена в воде, тогда как полоса в области  $\sim 29400 \text{ cm}^{-1}$ , появляется при совместном присутствии пирена и  $\beta\text{CD}$  в воде, вместе образующих комплекс включения **I**. Следовательно, полоса в области  $29400 \text{ cm}^{-1}$  принадлежит пирену, в **I**, причём из рис. 1а видно, что с увеличением температуры до  $55^\circ \text{C}$  происходит снижение амплитуды этой полосы. В то же время, в спектре комплекса **I** с добавленным Phe (рис. 1б) по сравнению со спектром комплекса без Phe наблюдается: (1) увеличение относительной интенсивности полосы  $\sim 29400 \text{ cm}^{-1}$  на 0.14 при  $20^\circ \text{C}$  и (2) частичное сохранение этой полосы при температуре  $55^\circ \text{C}$  (кривая 5 на рис. 1а и 1б). Эти данные указывают на то, что вначале при низких температурах образуется комплекс Phe@Pyr@2βCD, а затем при повышении температуры он разрушается, теряя Phe лишь частично, т.к. полоса поглощения в области  $29400 \text{ cm}^{-1}$  полностью не исчезает. Поскольку с ростом температуры разрушение комплексов Phe@Pyr@2βCD происходит медленнее, чем самого **I**, можно считать, что общая стабильность системы повышается в присутствии аминокислоты.

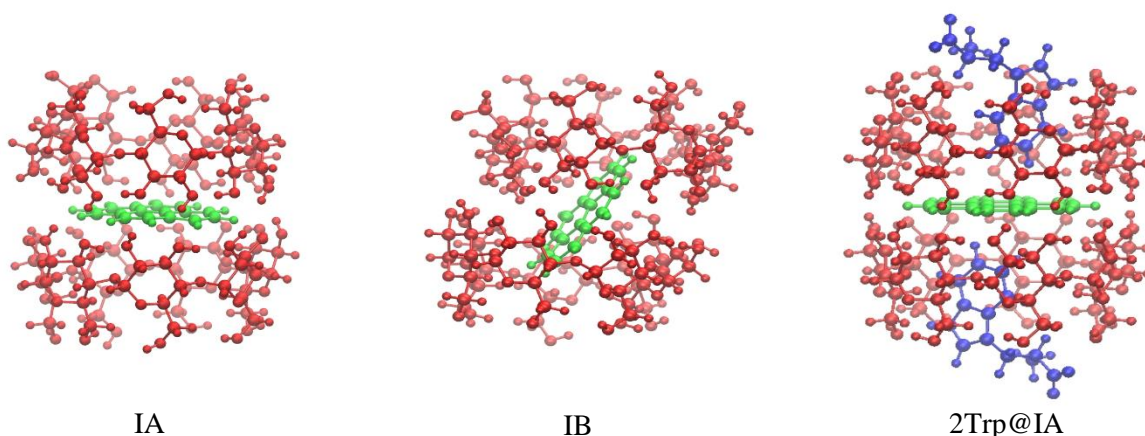


Рис. 2. Структуры комплексов Pyr@2βCD (**I**) и 2Trp@Pyr@2βCD, рассчитанные методом МД. Вода в **IA** и **IB** не показана. Цветом обозначены: βCD — красный, Pyr — зелёный. АК=Trp — синий.

Методом МД изучено поведение комплекса **I** и четырёх комплексов включения  $2\text{AK}@Pyr@2\beta\text{CD}$  с АК=Phe, Trp, Tyr, His при нормальных условиях ( $T=25^\circ \text{C}$ ,  $P=1 \text{ Бар}$ ) и при равномерном нагреве от  $25^\circ \text{C}$  до перегретой жидкости с  $T=125^\circ \text{C}$  [6]. Комплекс **I** является устойчивым при всех температурах и существует двух конформациях **A** и **B**. В **A** плоская молекула пирена находится в экваториальной плоскости димера βCD, причём её

плоскость примерно перпендикулярна оси димера  $2\beta\text{CD}$ , и вода заполняет пустую часть полости. В **В** плоскость пирена наклонена к оси димера  $2\beta\text{CD}$  на  $\sim 30^\circ$ , причём молекула пирена частично заполняет обе полости двух молекул  $\beta\text{CD}$  (Рис. 2).

Комплекс **I**, изначально находящийся в конформации **A** и помещённый в ячейку с 10000 молекулами воды, переходит в конформацию **B** как в случае нагрева при  $T=40^\circ\text{C}$ , так и в изотермическом расчёте через 0.33 нс. Причиной меньшей стабильности **A** по сравнению с **B** является увеличенное количество «высокоэнергетической» воды содержащейся в свободных от пирена гидрофобных полостях димера  $\beta\text{CD}$ . Моделирование показало, что подверженная значительным флуктуациям числа молекул эта «высокоэнергетическая» вода может развернуть молекулу пирена так, что комплекс примет форму **B**.

Расчёты методом МД комплексов включения  $2\text{AK@Pyr}@2\beta\text{CD}$  продемонстрировали их существенно различающуюся стабильность. Комплексы с Phe и Trp устойчивы до  $T=125^\circ\text{C}$  в форме (Рис. 2), которая стабилизируется благодаря вытеснению из полостей аминокислотой «высокоэнергетической» воды. Комплексы  $2\text{AK@Pyr}@2\beta\text{CD}$  (AK=Trp His) проявляют существенно меньшую стабильность. Так His и Trp покидают полости **I**, выходя в водный р-р, после 25 и  $60^\circ\text{C}$ , соответственно.

Обнаруженное снижение стабильности комплексов  $2\text{AK@Pyr}@2\beta\text{CD}$  в ряду Trp~Phe>Trp>His согласуется с изученными экспериментально бинарными комплексами  $\text{AK@}\beta\text{CD}$  (AK=Phe, Trp, Tyr), причём данные для His@ $\beta\text{CD}$  в литературе отсутствуют [7].

Обобщение экспериментальных и расчётных данных позволяет прийти к заключению, что комплекс **I**, лежащий в основе ХС, является термически устойчивым при обычной температуре и имеет структуру **A**, которая стабилизируется при замещении «высокоэнергетической» воды аминокислотами. При повышении температуры структура **I** изменяется с **A** на **B**, с частичной потерей воды, что отражается в снижении интенсивности полосы  $\sim 29400\text{ см}^{-1}$ , характеризующей поглощение пирена в **I** в присутствии воды или аминокислоты.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части «методики молекулярно-динамического моделирования», а также Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 116-03-00107а) в экспериментальной части.

#### Литература

1. В. Г. Авакян, В.Б. Назаров, А.В. Кошкин, М.В. Алфимов, *Химия высоких энергий*, 2015, **49**, 1.
2. V. G. Avakyan, V. B. Nazarov, A. V. Odinokov, M. V. Alfimov, A.V. Koshkin, *J. Lumin.*, 2016, **180**, 328.
3. (a) K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *JACS*, 1977, **99**, 2039. (б) D. C. Dong, M. A. Winnik, *Can. J. Chem.*, 1984, **62**, 2560.
4. W. M. Nau, M. Florea, Kh. I. Assaf, *Isr. J.Chem.*, 2011, **51**, 559.
5. В. Г. Авакян, В. Б. Назаров, М. В. Алфимов, *Химия высоких энергий*, 2018. **52**. 1.
6. B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, E. J. Lindahl, *Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 435.
7. M.V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1875.

## Влияние сольватации на структуру комплексов гемецианинового хромоионофора с катионами ртути

Александрова А.В.<sup>1,2</sup>, Шокуров А.В.<sup>1</sup>, Арсланов В.В.<sup>1</sup>, Селектор С.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4,

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл, 9

### Аннотация

Продemonстрировано существенное влияние полярности микроокружения (растворителя) на состав и структуру комплексов, образуемых краун-замещённым гемецианином с комплементарными катионами, что позволяет предположить возможность образования устойчивых сэндвичевых комплексов состава 2:1 на межфазной границе воздух – полярный водный раствор.

### Abstract

A significant influence of the polarity of the microenvironment (solvent) on the composition and structure of the forming complexes of crown-substituted hemicyanine with complementary cations is demonstrated, suggesting the possibility of formation of stable sandwich complexes of 2:1 stoichiometry at the air/polar aqueous solution interface.

Создание тонкопленочных чувствительных элементов сенсоров, для селективного определения катионов экологически-опасных токсичных металлов является одной из важнейших практических задач современной супрамолекулярной химии [1,2]. Большое число исследовательских групп по всему миру занято дизайном и синтезом новых органических соединений, способных связывать необходимые аналиты и генерировать значимый сигнал отклика на это взаимодействие. Особое внимание с этой точки зрения привлекают краун-эфиры и их гетероатомные производные, способные селективно образовывать комплексы с целым рядом катионов различных металлов [2–5]. Сопряжение такой ионофорной группы с гемецианиновым красителем позволяет получать оптический отклик на процессы комплексообразования.

Однако, практическое применение любых соединений в качестве активных компонентов чувствительных элементов твердотельных сенсоров невозможно без формирования на поверхности твердый субстрат/анализируемая среда эффективной структурной организации, обеспечивающей необходимую доступность ионофорных фрагментов. Например, во многих случаях процессы комплексообразования могут быть существенно затруднены в результате агрегации хромоионофоров [6–8]. Кроме того, для количественного определения содержания аналита необходима информация о стехиометрическом составе образующихся комплексов.

В связи с этим, данная работа посвящена исследованию комплексообразования дифильного краун-замещенного гемецианинового хромоионофора в растворителях различной полярности.

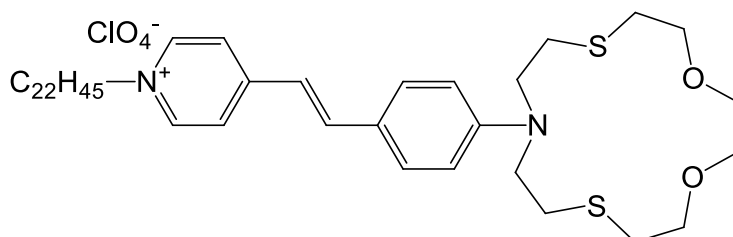


Схема 1. Химическая структура гемецианинового хромоионофора ChIP21.

Анализ данных спектрофотометрического титрования раствора гемицианового хромоинофора ChIP21 (химическая структура показана на схеме 1) в неполярном хлороформе (индекс полярности 4,1) раствором перхлората ртути в ацетонитриле показывает, что в ходе добавления аналита происходит монотонное уменьшение интенсивности полосы поглощения около 500 нм, и соответственно снижение концентрации свободной формы хромоинофора (Рис. 1, а). Одновременно с этим наблюдается рост полосы поглощения около 360 нм, соответствующей комплексу исследуемого соединения с ртутью. При этом на спектрах присутствует четко выраженная изобестическая точка в положении 418 нм, что указывает на протекание лишь одного процесса в ходе титрования.

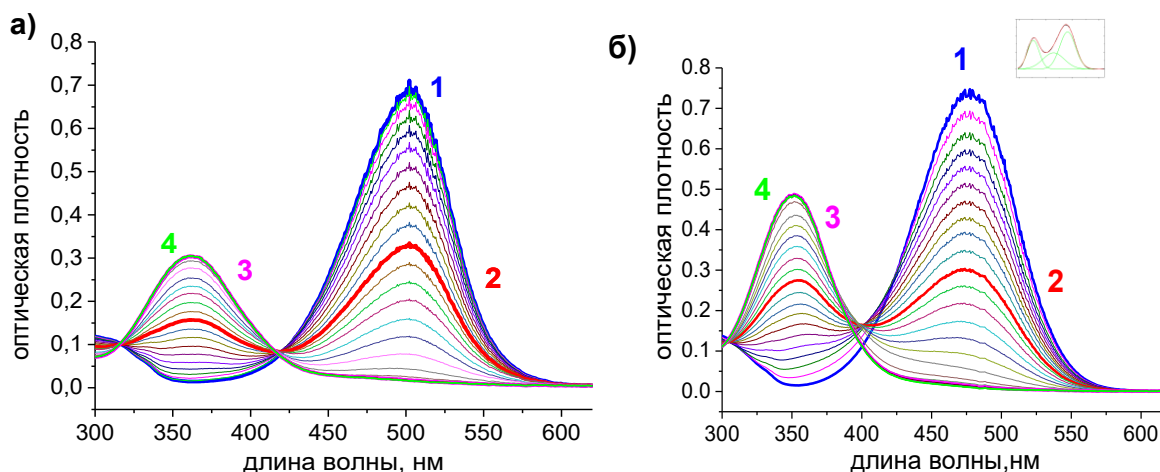


Рис. 1. Титрование (а) в хлороформе (б) в ацетонитриле: (1) 0 экв, (2) 0,5 экв, (3) 1 экв, (4) 4 экв  $Hg^{2+}$ . На вставке: математическое разложение кривой (2б) на компоненты.

Замена хлороформа на более полярный ацетонитрил (индекс полярности 5,8) приводит к значимым изменениям спектров поглощения, полученных при титровании ChIP21 (Рис.1, б). Важным заметным отличием является нечеткость изобестической точки, а также гипсохромное уширение полосы около 480 нм. Обработка этих данных с помощью программы Hyperquad Simulation and Speciation (HySS 2009) приводит к удовлетворительной кинетической аппроксимации только в том случае, когда в системе рассматривается одновременное присутствие не только двух компонент (свободный хромоинофор и его комплекс со ртутью в стехиометрии 1 к 1), но и некоей третьей частицы, конкурентно образующейся с самого начала титрования и исчезающей только при числе эквивалентов аналита, приближающемся к 1. При этом математическое разложение (Рис. 1б, вставка) спектра, полученного при добавлении 0,5 экв аналита, позволяет выделить три компонента с максимумами поглощения 480, 430 и 352 нм. Причем, первый и последний из них на основании сравнения этих спектров со спектрами при содержании аналита 0 и 1 экв с уверенностью можно отнести к свободной форме хромоинофора и комплекса составом 1 к 1 соответственно. Наблюдаемая в этой системе третья полоса поглощения около 430 нм имеет максимальную интенсивность при добавлении 0,5 экв ртути. Из этого можно сделать вывод о том, что она соответствует поглощению сэндвичевых комплексов стехиометрии 2:1, где на один катион ртути приходится два гемицианиновых лиганда. Важно заметить, что математическое разложение спектров поглощения, полученных при титровании раствора хромоинофора в хлороформе, не обнаруживает этой третьей компоненты. По-видимому, для формирования сэндвичевой структуры необходимы условия, обеспечивающие возможность реализации электростатических взаимодействий между компонентами системы.

Полученный результат свидетельствует о существенном влиянии полярности микроокружения (растворителя) на состав и структуру формирующихся комплексов и позволяет предположить возможность образования устойчивых сэндвичевых комплексов состава 2:1 на межфазной границе воздух – полярный водный раствор.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-33-60024\_мол\_а\_дк и №16-29-05272\_офи\_м.

- [1] Fabbrizzi L and Poggi A 1995 Sensors and switches from supramolecular chemistry *Chem. Soc. Rev.* **24** 197
- [2] Gokel G W, Leevy W M and Weber M E 2004 Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models *Chem. Rev.* **104** 2723–50
- [3] Buschmann H-J, Mutihac R-C and Schollmeyer E 2010 Interactions between Crown Ethers and Water, Methanol, Acetone, and Acetonitrile in Halogenated Solvents *J. Solution Chem.* **39** 291–9
- [4] Gromov S P, Dmitrieva S N, Vedernikov A I, Kurchavov N A, Kuz'mina L G, Sazonov S K, Strelenko Y A, Alfimov M V., Howard J A K and Ushakov E N 2013 Synthesis, Structure, and Characterization of Chromo(fluoro)ionophores with Cation-Triggered Emission Based on N -Methylaza-Crown-Ether Styryl Dyes *J. Org. Chem.* **78** 9834–47
- [5] Bradshaw J S, Krakowiak K E and Izatt R M 2009 *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Aza-Crown Macrocycles* (John Wiley & Sons)
- [6] Kryukov E Y, Feofanov A V., Oleinikov V A, Vereshchetin V P, Zaitsev S Y, Gromov S P, Fedorova O A, Maskevich S A, Kivach L N, Zubov V P, Nabiev L R and Alfimov M V. 1996 Aggregation and photoisomerization of amphiphilic crown-ether styryl dye in monolayers at the interface *Russ. Chem. Bull.* **45** 2362–8
- [7] Krishanu R and Nakahara H 2001 Spectroscopic and Structural Studies of Cyanine Dyes in Functionalized Langmuir – Blodgett Films : Electron and Energy Transfer Processes *J. Appl. Phys.* **40** 5095–104
- [8] Shokurov A V., Silant'yeva D A, Arslanov V V. and Selektor S L 2016 Factors Affecting the Structural Organization of Hemicyanine Chromoionophores in Langmuir Monolayers *Macroheterocycles* **9** 395–401



# Фотопроцессы в *N*-аммонийных производных азакраунсодержащих стироловых красителей и их комплексах с перхлоратами металлов

Л.С. Атабекян, Н.А. Лобова, А.И. Ведерников, С.П. Громов, В.Г. Авакян, А.К. Чибисов

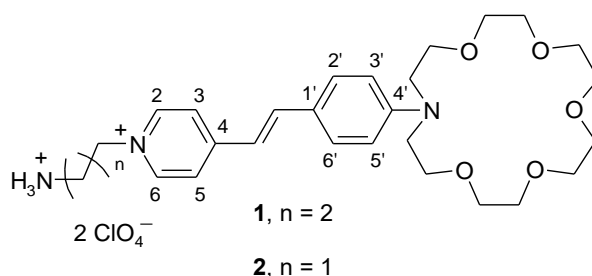
Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,  
Российская Федерация, 119421, Москва, ул. Новаторов, 7а

Исследованы фотофизические процессы и фотохимические реакции в *N*-аммонийных производных азакраунсодержащих стироловых красителей и их комплексах с перхлоратами свинца и бария в MeCN и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Молекулы стироловых красителей способны к обычной (быстрой) и замедленной флуоресценции и вступают в реакцию *транс-цис*-фотоизомеризации. В триплетном состоянии молекулы участвуют в процессах деградации энергии электронного возбуждения.

Photophysical processes and photochemical reactions in the *N*-ammonioalkyl derivatives of the azacrown-containing styryl dyes with lead and barium perchlorates in MeCN and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> were studied. Molecules of the styryl dyes are able to undergo normal (fast) and delayed fluorescence and *trans-cis*-photoisomerization. The molecules in the triplet state participate in degradation processes of the electron excitation energy.

Стириловые красители относятся к числу фотоактивных соединений, способных к фотореакциям *транс-цис*-изомеризации и [2+2]-циклоприсоединения, проявляют способность к флуоресценции и интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние [1-3]. Поскольку в стироловых красителях электронодонорный и электроноакцепторный фрагменты находятся в сопряжении, то возможно вращение электронодонорной группы вокруг одинарной связи, в результате чего происходит переход в скрученное состояние с переносом заряда (ТИСТ) [4]. Кроме того, стироловые красители проявляют способность к флуоресценции и интеркомбинационному переходу в триплетное состояние [5].

В качестве объектов исследования использовали диперхлораты 1-(3-аммиопропил) (**1**) и 1-(2-аммиоэтил) (**2**) -4-{(E)-2-[4-(1,4,7,10,13-пентаокса-16-азациклооктадекан-16-ил) фенил]этилен} пиридиния.



Наличие аммонийного заместителя у атома азота стиролового красителя способствует димеризации в результате самосборки молекул красителя. Образование димера характеризуется полосой поглощения с максимумом при 420 нм для **1** и 470 нм для **2** в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. На вставке рис.1 показано изменение спектра поглощения **2** в ходе димеризации с ростом концентрации красителя. Наличие димера способствует протеканию фотореакции [2+2] циклоприсоединения с образованием циклобутана. В процессе облучения красителей происходит падение поглощения в области 410-520 нм, отражающее уменьшение концентрации димеров красителей, что сопровождается появлением полосы поглощения в области 230-250 нм, характерной для циклобутана. В присутствии в растворе красителей перхлоратов свинца и бария имеет место комплексообразование, проявляющееся в появлении полосы поглощения в области 320 – 420 нм. Таким образом, комплексообразование обоих красителей сопровождается большим (почти на 120 нм) гипсохромным сдвигом длинноволновой полосы поглощения.

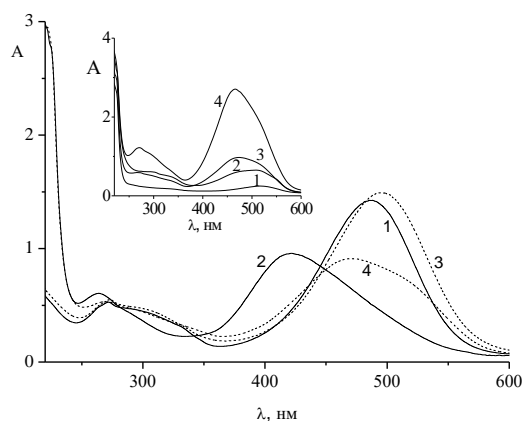


Рис. 1 Спектры поглощения **1** (1,2) и **2** (3,4) в MeCN (1,3) и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2,4). На вставке - спектры поглощения **2** в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при концентрациях:  $4 \times 10^{-6}$  (1),  $1,2 \times 10^{-5}$  (2),  $3 \times 10^{-5}$  (3),  $5 \times 10^{-5}$  (4) моль/л.

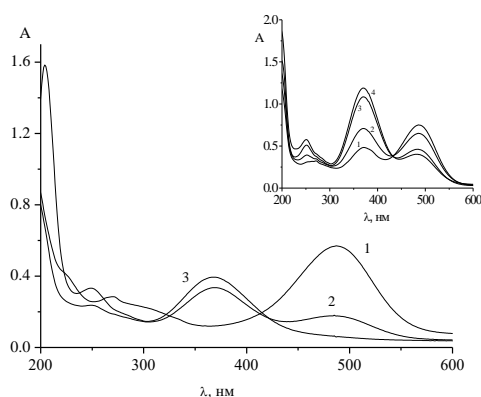


Рис.2 Спектры поглощения **1** в MeCN без (1) и в присутствии Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (2) и Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (3). На вставке - спектры поглощения **1** при концентрациях -  $2,8 \times 10^{-5}$  (1),  $4,0 \times 10^{-4}$  (2),  $1 \times 10^{-4}$  (3),  $1,25 \times 10^{-4}$  (4) моль/л.

Красители **1** и **2** в MeCN и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> обнаруживают флуоресценцию в области 500-700 нм. Две полосы в спектре возбуждения флуоресценции свидетельствует в пользу флуоресценции мономера и димера красителя. При 77 К обнаружена замедленная флуоресценция с константой скорости затухания  $17,5 \text{ сек}^{-1}$ . В присутствии перхлоратов металлов наблюдается увеличение интенсивности флуоресценции красителей вследствие образования комплексов. При лазерном импульсном возбуждении наблюдаются изменения в спектре поглощения красителей. Полоса поглощения в области 550-750 нм относится к триплет-триплетному поглощению красителя. Таким образом обнаружена способность красителей **1** и **2** в MeCN и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> к переходу в триплетное состояние. Время жизни молекул красителей в триплетном состоянии в обескислороженном растворе составляет  $\approx 1 \text{ мс}$  (рис.3). *Транс-цис* фотоизомеризация красителей происходит на синглетном возбужденном уровне, заселяемом как при прямом фотовозбуждении, так и в результате интеркомбинационного (T-S\*) перехода.

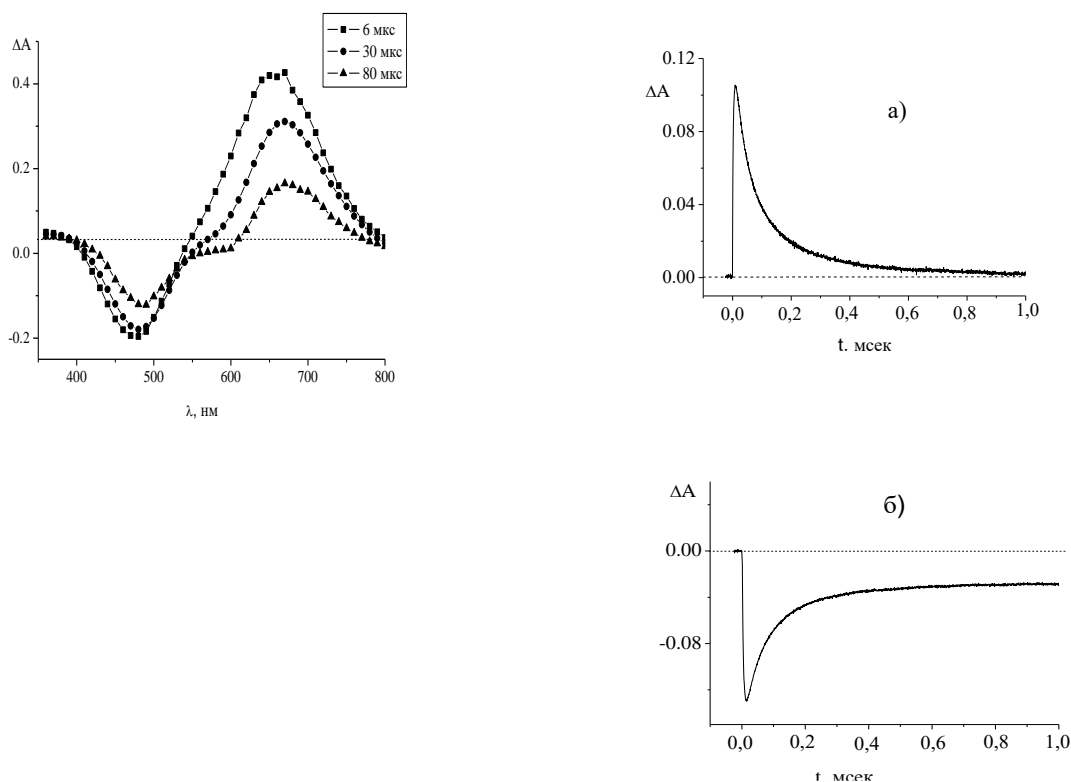


Рис.3 Разностные спектры фотоиндуцированного поглощения обескислороженных растворов **1** в MeCN, измеренные в присутствии бензофенона к указанным моментам времени после лазерного импульса. На вставке - кинетические кривые изменения оптической плотности при  $\lambda = 630$  нм (а) и 510 нм (б).

Образование комплексов **1** и **2** с перхлоратами металлов приводит к сокращению времени жизни триплетного состояния комплексов и увеличению интенсивности флуоресценции. Время жизни *цис*-изомеров красителей без и в присутствии перхлоратов металлов составляет  $\approx 4$  мс. Отличия между энергиями димеризации **1** и **2** обусловлены разной длиной аммионопропильной и аммиоэтильной групп.

#### Литература

1. Громов С.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 2008. № 7. С. 1299.
2. Avakyan V.G., Kondratuk D.V., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Rudyak V.Yu., Alfimov M.V., Howard J.A.K., Gromov S.P. // J. Mol. Struct. 2009. V. 935. P. 136.
3. Chipem F.A.S., Chatterjee S., Krishnamoorthy G. // J.Photochem. Photobiol. A: Chem. 2010. V. 214. P. 121.
4. Атабекян Л.С., Лобова Н.А., Ведерников А.И., Громов С.П., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 2. С. 142.
5. Atabekyan L.S., Vedernikov A.I., Avakyan V.G., Lobova N.A., Gromov S.P., Chibisov A.K. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2013. V. 253. P. 52.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда № 14-13-00076.

# МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Е.Л. БОЙЦОВА, Л.А. ЛЕОНОВА

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Томск, проспект Ленина, 2; E-mail: [boi5@list.ru](mailto:boi5@list.ru)*

## **Аннотация**

*Исследованы покрытия и составы модельных жидкостей в процессе растворения оксинитридных пленок титана в физиологических средах методами инфракрасной и газовой спектроскопии, атомно-эмиссионного анализа. Изучена шероховатость поверхности образцов до/после растворения пленки. Установлено присутствие азота в исследуемых образцах биопокрытия Ti-N-O и жизненно необходимой для живого организма молекулы оксида азота NO в растворах.*

## **Abstract**

*The coatings and compositions of model liquids were investigated in the process of dissolution of oxynitride titanium films in physiological media by infrared and gas spectroscopy, atomic emission analysis. The surface roughness of the samples before / after dissolving the film was studied. The presence of nitrogen in the Ti-N-O bio-coating samples studied and the vital NO molecule in solutions were vital for the living organism.*

Последнее время активно ведутся работы по изучению структуры и свойств биосовместимых покрытий, среди которых выделяют оксинитрид титана. Перспективной представляется разработка материалов медицинского назначения на основе титана. На практике используют покрытия из диоксида титана, так и оксида титана, допированного азотом (TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>), с технологическим замещением кислорода на атомы азота.

В настоящей работе получены тонкие пленки методом РМР, с различным весовым содержанием азота и кислорода [1]. Полученные пленки исследованы методами оптической микроскопии, инфракрасной и газовой спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (RAMAN). Шероховатость поверхности образцов до и после их прибывания в модельных жидкостях измеряли с помощью профилометра Hommel tester T1000 (JENOPTIK).

Электронные спектры пленок характеризуются поглощением в области 500-550 нм. Уширенная полоса в этой области позволяет сделать вывод о существовании в пленке областей концентрирования металлокомплекса. Кроме того, спектры полученные, при исследовании элементного состава тонкой пленки имеют, ярко выраженные пики принадлежащие соединению со связью N-O [2]. Известно, что оксид азота, является жизненно необходимой молекулой для жизнедеятельности человека. Оксид азота в живом организме принимает участие во многих биохимических реакциях [3].

Присутствие азота в составе пленки влияет на шероховатость поверхности образцов, текстура имплантата имеет большое значение для процесса активной миграции клеток по поверхности медицинского изделия. Получены результаты, указывающие на взаимосвязь содержания азота в пленке и увеличения/уменьшения шероховатости пленки.

Таким образом, полученные пленки представляют огромный интерес для создания биосовместимых материалов, особенно, для применения в сердечно-сосудистой хирургии и урологии. В настоящее время ведутся дополнительные исследования физико-химических и механических свойств оксинитридных пленок, а также тестирование пленок на биоактивность.

Литература

1. Leonova L.A., Boytsova E.L., Pustovalova A.A. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016. Vol. 135(1). P. 5.
2. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – С. 535.
3. Фролов Ю.Л. Нобелевские премии 1998 года. Почему нитроглицерин помогает сердечникам. // Наука и жизнь: электронный научный журнал. – 1999. – №4 [Электронный ресурс].  
URL: <https://www.nkj.ru/archive/articles/8493/> (дата обращения 10.09.2017).

# Спектральные и координационные свойства комплексов меди и кобальта с сульфофенокси-производными фталоцианина

А.А. Филиппова, Т.В. Тихомирова, С.А. Знойко, А.В. Вашурина, А.А. Кернер,  
Д.А. Ерзунов, А.С. Вашурин

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, Россия

*Осуществлен синтез и проведена идентификация комплексов Co(II) и Cu(II) с сульфофенокси-производными фталоцианина. Изучено агрегационное поведение полученных комплексов и их координационные свойства с молекулярными лигандами.*

*Synthesis and identification of Co(II) and Cu(II) complexes with sulfophenoxy-derivatives of phthalocyanine were carried out. Aggregation and coordination properties with molecular ligands for involved complexes were studied.*

Фталоцианины металлов показывают перспективные химические и фотофизические свойства как в индивидуальном состоянии, так и в составе материалов [1]. Ценность фталоцианиновых молекул выражается, прежде всего, в относительно легких способах получения, а также исключительным сочетанием свойств: наличие интенсивной полосы поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях, термической, химической и фотостабильностью. Развитие структуры фталоцианинового макроцикла путем введения заместителей в периферические и непериферические положения позволяет достигать тонкого регулирования их физико-химических свойств [2]. Важным свойством фталоцианиновых соединений является их растворимость, которая определяет многие области их практического применения. С точки зрения процессов «зеленой» химии и технологии важным является получение фталоцианинов, растворимых в водных средах. Введение в аннелированные бензольные кольца фталоцианинового макроцикла ионогенных фрагментов, таких как сульфо-, карбокси- или фосфонатных [3], позволяет решать эту задачу. Особый интерес представляют сульфопроизводные комплексы фталоцианинов, однако большинство сульфированных металлофталоцианинов агрегатируются в воде [4], поэтому остро встает вопрос регулирования, а в некоторых случаях подавления, процессов самоагрегации настоящих металлокомплексов. Сочетание различных функциональных групп в составе фталоцианиновых макроциклов играет ключевую роль в физико-химии фталоцианиновых соединений.

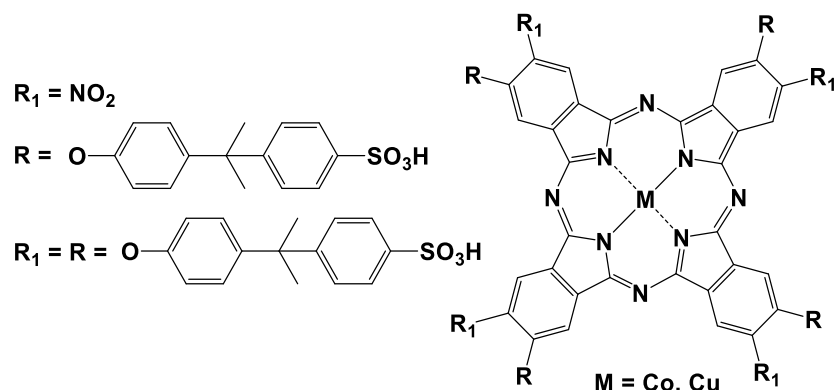


Рис. 1. Объекты исследования.

В настоящей работе приводится синтез комплексов кобальта и меди с сульфокислотами бифункционально- и симметрично замещенных фталоцианинов и спектральное исследование их агрегационного поведения и координационных свойств по отношению к азотсодержащим лигандами в водных средах.

Синтез фталоцианиновых металлокомплексов осуществляли темплатным методом путем сплавления 4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]-5-нитрофталоцианина или 4,5-ди[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианина с солью соответствующего металла. Далее для синтеза соответствующих сульфокислот фталоцианина полученные комплексы подвергались действию на них смеси хлорсульфоновой кислоты и тионилхлорида. Все синтезированные соединения идентифицированы с помощью элементного анализа, масс-спектрометрии, электронной, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

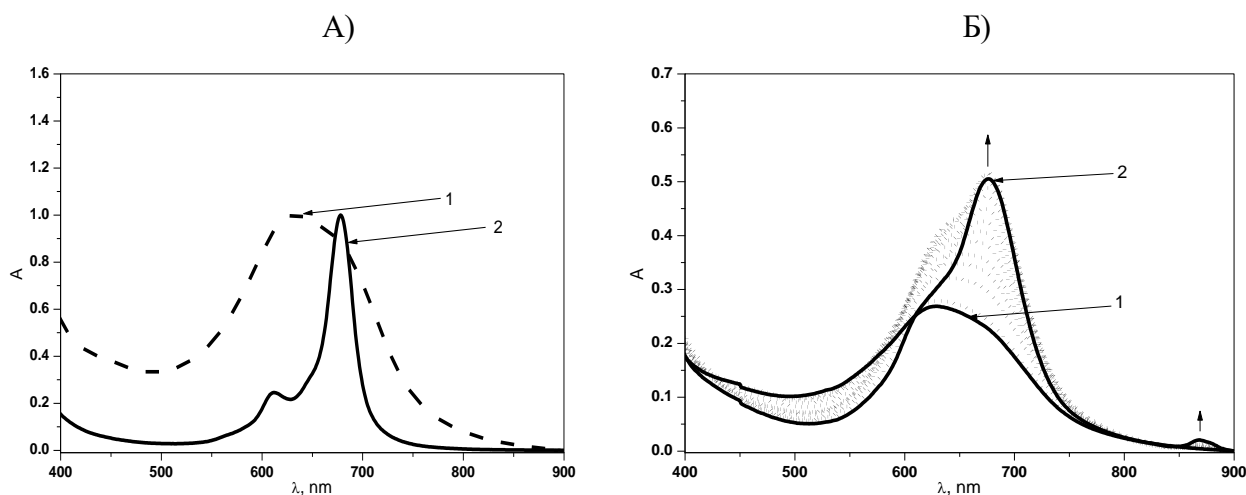


Рис. 2. А) Электронные спектры поглощения в водно-щелочной среде для: 1 – тетра-4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]тетра-5-нитрофталоцианина кобальта, 2 – окта-4,5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианина кобальта;

Б) Изменение электронных спектров поглощения в водно-щелочной среде для тетра-4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]тетра-5-нитрофталоцианина кобальта при добавлении пиридина: 1 – исходный спектр ( $c_{Pc} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ); 2 –  $c_{\text{пиридин}} = 5.6 \text{ M}$ .

Впервые для этих соединений был обнаружен эффект компенсации агрегации макроциклов структурными свойствами периферического окружения макроциклического остова. Так, увеличение объема периферического фрагмента при переходе от тетра-4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]тетра-5-нитрофталоцианина кобальта (**1**) к окта-4,5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианину кобальта (**2**) в водных средах приводит к увеличению значимости геометрического фактора периферии, что способствует мономеризации макроцикла **2** (рис. 1 А)).

Необходимо отметить, что в таких растворителях, как ДМФА, ДМСО и пиридин, способных к аксиальной координации, металлокомплекс **1** преимущественно мономерен, что очевидно обусловлено стерическим препятствием монодентатным аксиальным лигандом к образованию агрегатов различного типа. Координация растворителя будет способствовать увеличению поляризации  $\pi$ -системы макроцикла, что, в свою очередь, приведет к доминированию процессов  $\pi$ - $\pi$ -отталкивания над процессами  $\pi$ - $\sigma$ -стягивания и смещению ассоциативного равновесия мономер-агрегат в сторону мономерной формы.

На следующем этапе работы оценена возможность управления ассоциативным равновесием в водных средах путем добавления в систему молекулярных лигандов. Так, например, увеличение концентрации азотсодержащего лиганда пиридина для водно-щелочного раствора **1** (рис. 2 Б)) приводит к существенному изменению спектральной картины: наблюдается увеличение

интенсивности полосы поглощения, а также ее батохромный сдвиг на 50 нм. Данные изменения характеризуют переход агрегированных форм макроцикла к мономерным, при этом, исходя из расчетов полулогарифмическим методом Бента-Френча, образуются комплексы Pс:L состава 1:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-161.2017.3 и государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.1929.2017/4.6.

#### Литература

1. Gottfried J. M. Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines // *Surface Science Reports*. – 2015. – Т. 70. – №. 3. – С. 259-379.
2. Gorbunova Yu. G. et al. New Hybrid Materials Based on Nanostructured Aluminum Oxyhydroxide and Terbium (III) Bis (Tetra-15-Crown-5-Phthalocyaninate) // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2018. – Т. 54. – №. 2. – С. 185-191.
3. Nyokong T. et al. Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2010. – Т. 254. – №. 23-24. – С. 2792-2847.
4. Snow A. W. Phthalocyanine Aggregation // *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Properties and Materials*. – 2000. – Т. 17. – С. 129.



# ПОЛИЯДЕРНЫЕ (ПСЕВДО)МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИЕ ТРИС-ДИОКСИМАТНЫЕ И ТРИС-ПИРИДИЛОКСИМАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ – ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ(IV)

Дудкин С.В.<sup>1</sup>, Волошин Я.З.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

*Сообщается о синтезе, составе и структуре, а также спектральных и электрохимических свойствах новых полиядерных (псевдо)макробициклических комплексов – производных фталоцианинатов и порфиринов циркония и гафния(IV).*

*Synthesis, X-ray structure, spectral and redox properties of new polynuclear (pseudo)macrobicyclic complexes – the derivatives of zirconium and hafnium(IV) phthalocyaninates and porphyrinates are reported.*

Макробициклические комплексы с инкапсулированным ионом металла (клатрохелаты) и их псевдомакробициклические аналоги являются представителями класса координационных соединений с уникальными химическими и физическими свойствами, а также необычными спектральными характеристиками [1].

Ди- и тритошные макробициклические диоксиматные комплексы железа(II) – производные фталоцианинатов (6 - 8) [2, 3] (схема 1) и порфиринов (9 - 12) (схема 2) [4] циркония и гафния(IV) были получены с высокими выходами переметаллированием их триэтилсурьмасодержащих предшественников (3 – 5, 13) с использованием Льюисовской кислотности комплексов фталоцианина и мезо-тетрафенилпорфирина циркония и гафния(IV), соответственно.

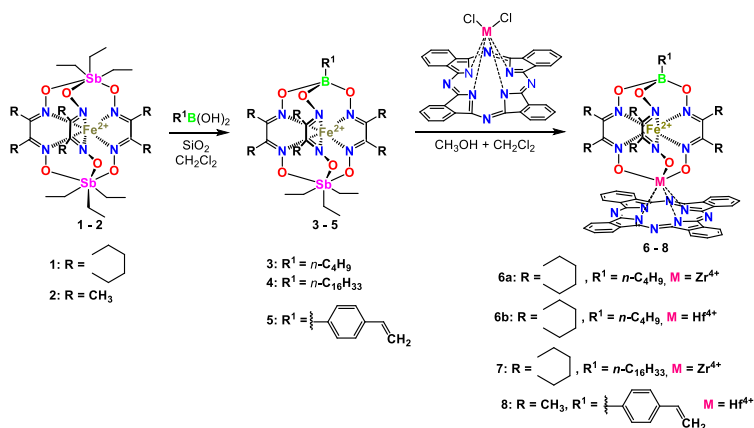


Схема 1

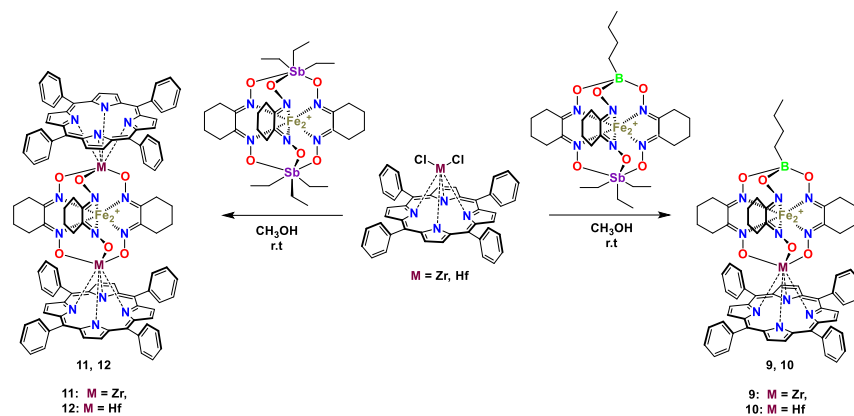


Схема 2

Используя аналогичный синтетический подход по схеме 3 были получены полиядерные (псевдо)макробициклические трис-пиридилоксиматы железа и никеля(II) – производные фталоцианинатов (**14 – 17**) [5] и порфиринов (**18, 19**) циркония и гафния(IV).

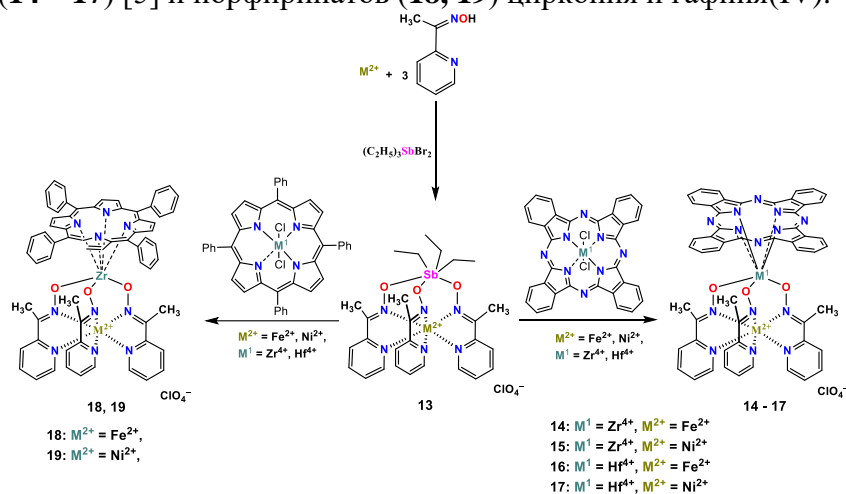


Схема 3

Состав и строение новых биядерных гибридных комплексов установлены на основании данных элементного анализа, ЭСП, ИК, полиядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом РСА; были также изучены их редокс- и физико-химические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00368)

Литература

- [1] Voloshin, Y.; Belaya, I.; Krämer, R. *Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited*. Springer, 2017.
- [2] Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Korobko S.V., Chernii V.Y., Volkov S.V., Tomachynski L.A., Pehn'o V.I., Antipin M.Yu., Starikova Z.A. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 822-824.
- [3] Zelinskii G.E., Dudkin S.V., Chuprin A.S., Pavlov A.A., Vologzhanina A.V., Lebed G.E., Zubavichus Ya.V., Voloshin Ya.Z. *Inorg. Chim. Acta.* **2017**, *463*, 29-35.
- [4] Dudkin S.V., Erickson N.R., Vologzhanina A.V., Novikov V.V., Rhoda H.M., Holstrom C.D., Zatsikha Yu.V., Yusubov M.S., Voloshin Ya.Z., Nemykin V.N. *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 11867-11882.
- [5] Dudkin S.V., Belov A.S., Nelyubina Yu. V., Savchuk A.V., Pavlov A.A., Novikov V.V., Voloshin Ya.Z. *New. J. Chem.* **2017**, *41*, 3251-3259.

# Комплексообразование мезо-замещенных порфиринов с катионами металлов в растворах как основа функционирования оптических сенсоров

Е.В. Ермакова<sup>1</sup>, Е.О. Королева<sup>1</sup>, А.Г. Бессмертных-Лемен<sup>2</sup>, В.В. Арсланов<sup>1</sup>

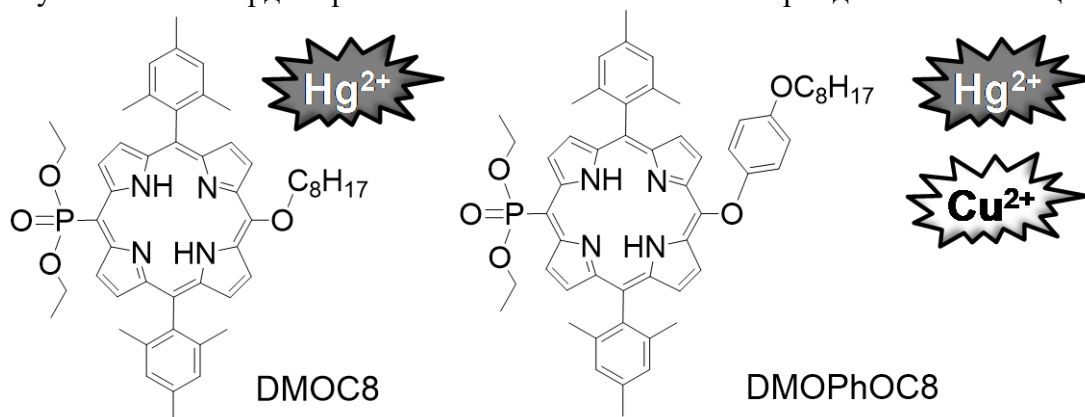
<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), Dijon, France

*Исследованы сенсорные свойства свободных мезо-замещенных алкокси-димезитил-порфиририлфосфонатных оснований в растворах. Продемонстрировано влияние структуры спейсеров алкокси или фенокси групп на аналитические характеристики лигандов.*

*Sensory properties of free meso-substituted alkoxy-dimesityl-porphyrinophosphonate bases in solutions have been investigated. The effect of an alkoxy or phenoxy spacer's structure on the analytical characteristics of ligands has been demonstrated.*

Порфирины - типичный пример соединений, которые являются основой для создания сенсорных систем [1]. Они способны координировать катионы различных металлов, изменяя при этом оптические свойства системы. Обладающие высокими коэффициентами молярной экстинкции и эмиссионными свойствами порфирины являются перспективными ионофорами для обнаружения катионов токсичных металлов [2]. Однако недостатком молекулярных детекторов этого ряда является медленная кинетика связывания и низкая селективность. В связи с этим в последние годы возросло внимание к изучению свойств несимметрично-замещенных «пуш-пульных» порфиринов, сочетающих в своей структуре заместители с сильными электронодонорными и электроноакцепторными свойствами [3]. Молекулы свободного порфиринового основания представляют собой «готовые» молекулярные сенсоры, поскольку способны координировать большинство металлов периодической таблицы.



В связи с этим, в данной работе исследованы свойства новых мезо-замещенных порфиринов, функционализированных электронодонорными алкокси (DMOC8) или фенокси (DMOPhOC8) заместителями и диэтоксифосфорильной группой – сильным акцептором электронов. В виду того, что порфирины, представленные в данной работе, не растворимы в воде, их свойства были исследованы в растворах хлороформа. Установлено, что цвет растворов DMOC8 изменяется от желтого до зеленого только в присутствии катионов ртути. В спектрах поглощения полоса Соре батохромно смещается и появляются две Q-полосы комплекса (Рис.1 А). Взаимодействие лиганда с катионами ртути приводит к снижению интенсивности полос в спектрах флуоресценции (Рис. 1 Б). Однако можно зафиксировать спектральные изменения при взаимодействии лиганда с катионами меди и цинка. Важно отметить, что введение катионов меди, как и в случае катионов ртути, приводит к снижению интенсивности в спектрах флуоресценции, тогда как в случае Zn<sup>2+</sup> появляется полоса комплекса в коротковолновой области и интенсивность спектров практически не изменяется. Связывание катионов ртути порфирином заканчивается при введении 3 эквивалентов металла, причем спектры

мгновенно изменяются при введении этих катионов в раствор. В тоже время, образование комплекса с катионами цинка и меди происходит уже при введении одного эквивалента металла, но за достаточно длительное время.

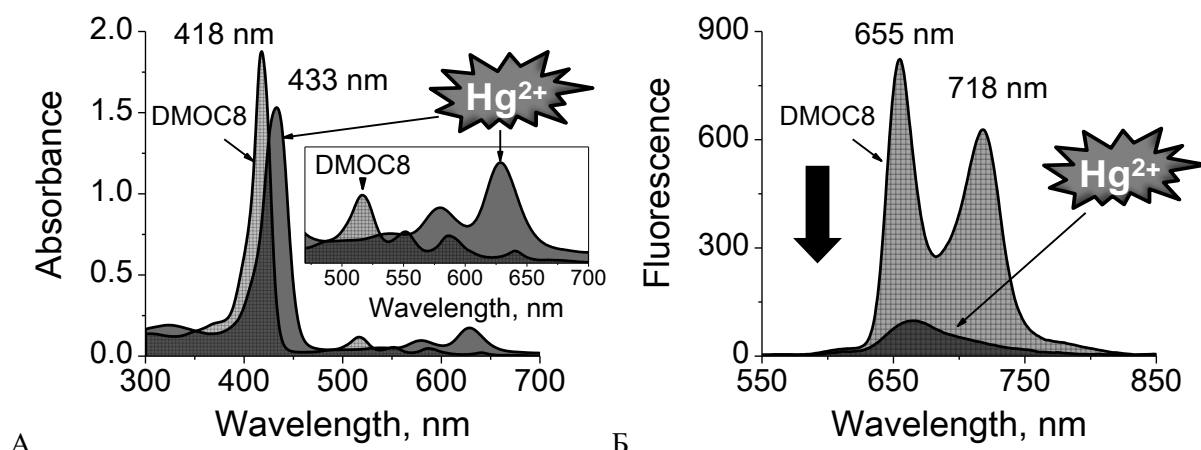


Рис. 1. Изменение электронных спектров поглощения и флуоресценции растворов порфирина DMOC8 (0.005 мМ) в хлороформе в присутствии 3 экв. Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. ( $\lambda_{\text{ex}} = 420$  нм).

Введение в молекулу порфирина фенокси группы приводит к изменению селективности сенсора (DMOPhOC8). Цвет растворов изменяется в присутствии как катионов ртути, так и катионов меди. Однако, как и в случае лиганда DMOC8, спектральные изменения наблюдаются также в присутствии катионов цинка. Для завершения комплексообразования в раствор необходимо ввести 4 экв. катионов ртути, меди или цинка, причем образование комплекса происходит мгновенно.

Таким образом, повышение донорности заместителя приводит к увеличению скорости отклика порфиринового основания при введении в раствор аналита, однако при этом снижается селективность сенсорной системы. Важно отметить перспективность порфиринов, представленных в данной работе в качестве колориметрических сенсоров для визуального обнаружения катионов ртути и меди.

#### Литература

1. Lee H., Hong K. I., Jang W. D. Design and applications of molecular probes containing porphyrin derivatives, *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 354, 46-73;
2. Paollesse R., Nardis S., Monti D., Stefanelli M., Di Natale C. Porphyrinoids for chemical sensor applications. *Chemical reviews*, 2016, 117, 2517-2583;
3. Danquah M. Review of Handbook of Porphyrin Science with Application to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine. Volume 40: Nanoorganization of Porphyrinoids, 2017, 1232.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН 34П.*

## ППР сенсор на основе бислоя СОМ/ПЛБ для обнаружения катионов ртути в водных растворах

Е.В. Ермакова<sup>1</sup>, А.Г. Бессмертных-Лемен<sup>2</sup>, О.А. Райтман<sup>1</sup>, М.А. Калинина<sup>1</sup>,  
В.В. Арсланов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

<sup>2</sup>Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), Dijon, France

*Разработан высокочувствительный ППП-сенсор для селективного обнаружения Hg<sup>2+</sup> в водных растворах до 10<sup>-11</sup> М включительно. Сенсор обладает необходимой чувствительностью и селективностью для обнаружения катионов ртути в любых существующих объектах анализа – от питьевой воды до сточных бытовых и производственных вод*

*Highly sensitive SPR sensor for the selective determination of Hg<sup>2+</sup> ions in an aqueous medium to 10<sup>-11</sup> M is developed. This sensor possesses the necessary sensitivity and selectivity for the direct determination of mercury cations at levels, as required for in any existing objects of analysis such as drinking or waste or industrial water*

В последние годы значительные усилия исследователей направлены на дизайн и синтез функциональных, в том числе и “smart” молекул, которые могут быть использованы в датчиках различных типов для обнаружения ионов тяжелых металлов [1]. Среди них ионы Hg<sup>2+</sup> представляют наибольшую опасность для окружающей среды и здоровья человека. Аккумулируясь в клетках живых организмов, они вызывают целый ряд серьезных заболеваний [2]. Поэтому разработка высокочувствительных, регенерируемых датчиков для обнаружения Hg<sup>2+</sup> является весьма актуальной задачей. При этом наибольшие перспективы имеют сенсоры, способные определять ионы ртути в водных средах с пределом обнаружения около 2 ppb, который соответствует предельно допустимой концентрации этого токсиканта в питьевой воде [3].

Среди достаточно простых датчиков, удовлетворяющих этим условиям, особенно в отношении высокой чувствительности, однозначно выделяются сенсоры на основе метода спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Наряду с такими достоинствами метода ППП, как высокая чувствительность, быстрое действие, отсутствие каких-либо меток, он является количественным методом, несмотря на крайне малые количества материалов (чувствительный слой и аналит), которые требуются для проведения анализа. С помощью проточной микроячейки метод позволяет изучать взаимодействия между рецептором и субстратом в режиме реального времени.

Предлагаемый в работе подход базируется на формировании бислоистой пленки, состоящей из первого разреженного самоорганизованного монослоя (СОМ) октантиола на золотой подложке и нанесенного на него методом Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) второго монослоя дифильного высокоселективного лиганда (Рис.1 А вставка). Пленка СОМ/ПЛБ фактически представляет собой бислоистую липидную мембрану, углеводородная часть которой служит надежным барьером для транспорта ионов. Такая бислоистая мембрана позволяет решить многие из указанных выше проблем. Прежде всего, в работе продемонстрировано, что однослойная ПЛБ нетиолированного лиганда, соответствующим образом закрепленная на покрытой СОМ твердой поверхности, сохраняет способность связывать аналит благодаря ориентации рецепторных групп в направлении водного раствора. И хотя первый слой представляет собой СОМ алкантиола с присущими ему недостатками, он надежно защищен вторым ленгмюровским слоем за счет образования углеводородной пленки из взаимопроникающих алкильных цепей.

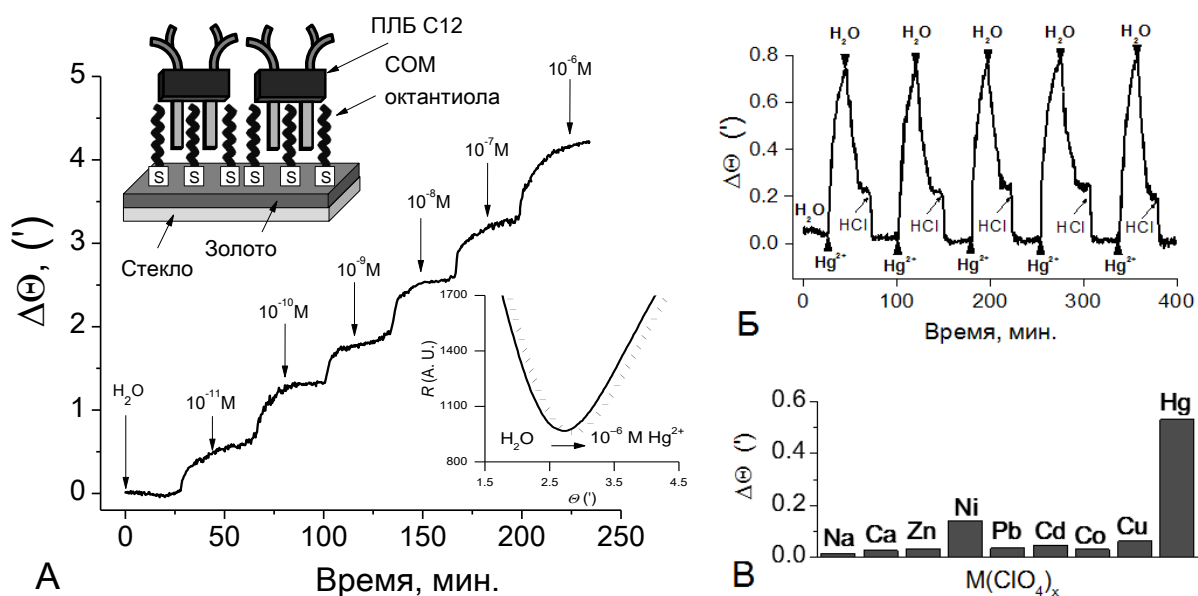


Рис.1. (А) Сенсограмма ППР для бислоя СОМ/ПЛБ С12 при последовательном пропускании через ячейку водных растворов  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$   $[\text{Hg}^{2+}]$ :  $10^{-11}$  -  $10^{-6}$  М. На вставках показаны зависимость интенсивности отраженного света от угла для  $[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-6}$  М и схематическое изображение архитектуры бислоя на золотой подложке ППР-чипа. (Б) Регенерация сенсора после связывания катионов ртути  $[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-5}$  М. (В) Диаграмма изменения резонансного угла для ряда катионов металлов.

Сводная сенсограмма ППР, полученная для ПЛБ лиганда С12 в водном растворе катионов ртути с возрастающей концентрацией от  $10^{-11}$  -  $10^{-6}$  М, представлена на Рис. 1 А. При этом даже для минимальной концентрации ионов  $\text{Hg}^{2+}$   $10^{-11}$  М изменение ППР-угла превышает  $0.01^\circ$ . Регенерацию сенсора проводили в два этапа: отмывка в потоке деионизированной воды с последующей диссоциацией оставшейся части комплекса в потоке раствора  $\text{HCl}$  (рН 2) (Рис.1 Б). Полученные результаты свидетельствуют о высокой стабильности чувствительного СОМ/ЛБ бислоя, обеспечивающей его использование, по крайней мере, 5 раз без потери аналитической эффективности. Кроме того, представленный в работе ППР-сенсор является селективным по отношению к катионам ртути (Рис.1 В).

Таким образом, продемонстрировано, что по чувствительности метод ППР существенно превосходит спектроскопические методы и способен обнаруживать и определять содержание катионов ртути в водных растворах до  $0.002$  ppb включительно.

#### Литература

1. Uglov A.N., Bessmertnykh-Lemeune A., Guillard R., Averin A.D., Beletskaya I.P. Optical methods for the detection of heavy metal ions. *Russian Chemical Reviews*, 2014, 83, 196-224;
2. Solenkova N.V., Newman J.D., Berger J.S., Thurston G., Hochman J.S., Lamas G.A. Metal pollutants and cardiovascular disease: Mechanisms and consequences of exposure. *American heart journal*, 2014, 168, 812-822;
3. Driscoll C.T., Mason R.P., Chan H.M., Jacob D.J., Pirrone N. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects. *Environmental science & technology*, 2013, 47, 4967-4983.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант 16-29-05272.*

# СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И НАПРАВЛЕННЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В РАСТВОРАХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Зенькевич Э.И.<sup>1</sup>, Мауринг К.<sup>2</sup>, Кикас Я.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт физики, Университет Тарту, Тарту, Эстония

Для хлорофилла в касторовом масле и пленках поливинилбутираля ( $C \geq 10^{-3}$  М,  $T=293$  К) обосновано, что в условиях неоднородного уширения электронных уровней проявляется направленный перенос энергии по мономерам. Такой же эффект обнаружен в ковалентно-связанных этан-биспорфинах при  $1.8 \pm 10$  К в твердых растворах методами селективной лазерной спектроскопии.

For chlorophyll in castor oil and polyvinylbutyral films ( $C \geq 10^{-3}$  M,  $T=293$  K), it was justified that the directed energy transfer among monomers is realized in conditions of inhomogeneous broadening of electronic levels. The same effect was found in covalently linked ethane-bisporphyrins at  $1.8 \pm 10$  K in rigid solutions by methods of selective laser spectroscopy.

Моделирование первичных фотопроцессов с участием хлорофилла «а» (Хл), других пигментов и тетрапиррольных макроциклов в искусственных структурах различной морфологии является необходимым этапом в понимании закономерностей процессов энергетической конверсии в фотосинтезирующих системах *in vivo* (перенос энергии/электрона, концентрационное и нефотохимическое тушение флуоресценции Хл и др.). Это дает возможность получить важную сравнительную информацию по энергетике электронных взаимодействий как с учетом, так и без учета белковой компоненты.

Необычный концентрационный эффект, впервые обнаруженный нами, состоит в том, что в условиях отсутствия реабсорбции при стоксовом возбуждении в вязких растворах Хл ( $C \geq 10^{-3}$  М, касторовое масло и пленки поливинилбутираля при 293 К) регистрируются bathochromное смещение «мгновенных» спектров испускания (на  $\sim 5$  нм) и монотонное возрастание длительности флуоресценции с увеличением длины волны регистрации (Рис. 1) [1]. Совокупность приведенных фактов обусловлена тем, что для молекул Хл в рассматриваемых условиях проявляется ориентационное уширение уровней энергии молекул пигментов, обусловленное различной энергией взаимодействия с молекулами растворителя в объеме окружающего сольвата. Соответственно, при  $C \geq 10^{-3}$  М усиливающееся диполь-дипольное взаимодействие между мономерными молекулами пигментов приводит к направленному синглет-синглетному переносу энергии от «синих» сольватов к «красным», имеющих более низкий уровень  $S_1$  в шкале энергий (Рис.1).

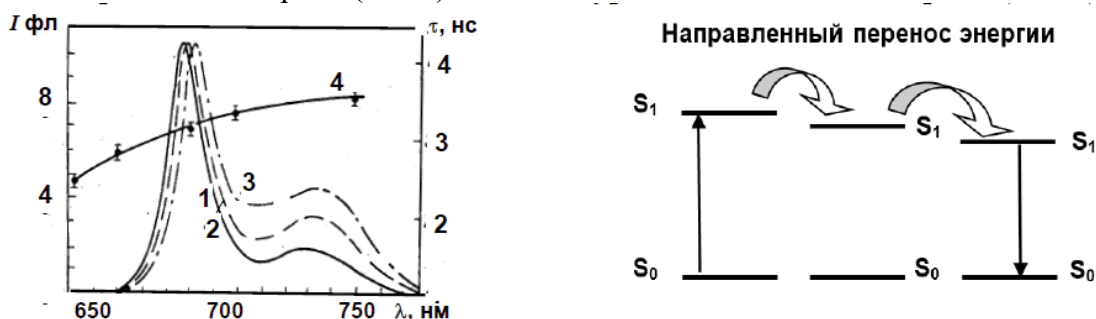


Рисунок 1. «Мгновенные» спектры флуоресценции (1, 2, 3) при различных временах задержки ( $\theta = 2.5-15$  нс) и длительности свечения (4) растворов Хл в пленках поливинилбутираля ( $\lambda_{\text{возб}} = 337$  нм,  $T = 293$  К,  $C = 4 \times 10^{-2}$  М). Справа приведена схема направленного переноса энергии.

Такой направленный перенос энергии (ПЭ), исследованный нами методами селективной лазерной спектроскопии для симметричных димеров этан-биспорфиринов в прозрачных стеклообразных матрицах при  $1.8 \pm 10$  К в условиях неоднородного уширения, проявляется в ряде эффектов [1, 2]: 1) сужении Q(0,0)-полосы в спектрах флуоресценции (за счет тушения свечения «красного» сольвата-донора энергии; 2) исчезновении тонкой структуры спектров флуоресценции, а также в уширении спектральных провалов и снижении эффективности их выжигания при коротковолновом возбуждении (Рис. 2).

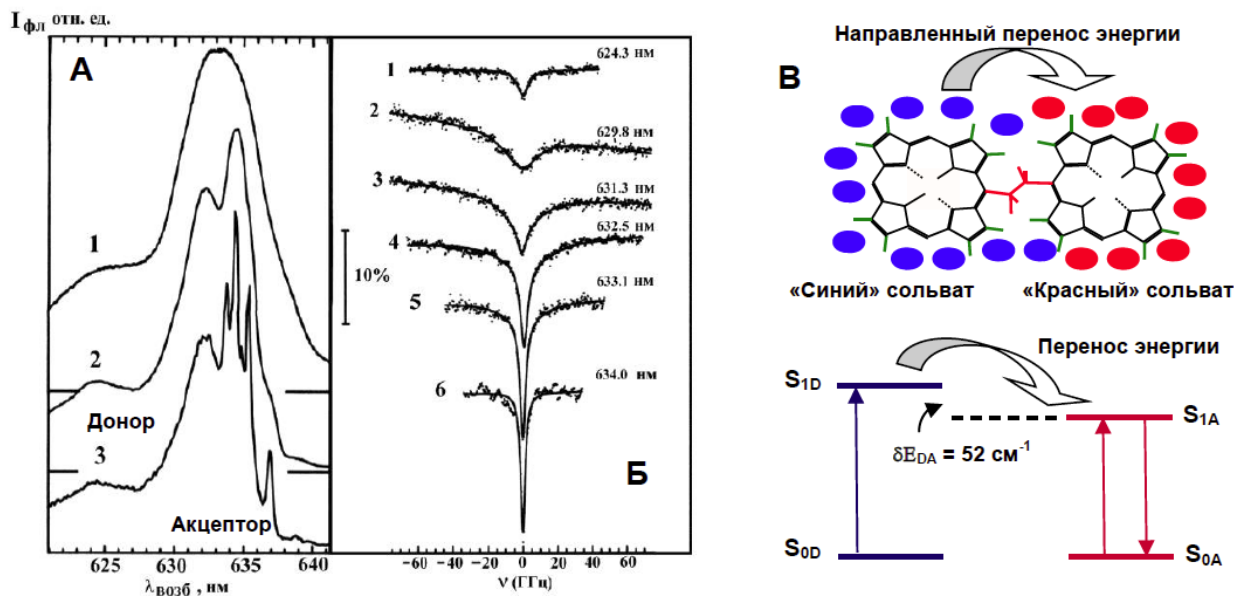


Рисунок 2. Спектральные эффекты (А, Б) и схема направленного ПЭ (В) для димера (OEP)<sub>2</sub> в смеси ТГФ-толуол (3:1) при 1.8 К. А: Спектры возбуждения флуоресценции в области Q(0,0)-полосы поглощения при регистрации через широкополосный светофильтр (1,  $\lambda_{\text{пропуск}} > 650$  нм) и монохроматор с  $\Delta\lambda_{\text{рег}}=1,1$  нм (2) и  $\Delta\lambda_{\text{рег}}=0,23$  нм (3). Б: Эффективность и полуширина выжигаемого провала как функция  $\lambda_{\text{возб}}$ .

В каждом димере из-за различного взаимодействия двух одинаковых порфиринов с локальным сольватным окружением один макроцикл выступает в качестве донора энергии (D) или «синего» сольвата, а другой - акцептора (A) или «красного» сольвата (Рис. 1В). Соответственно, в условиях неоднородного уширения необратимый ПЭ  $D \rightarrow A$  при отсутствии корреляции между 0-0 переходами в D-A парах приводит к тушению свечения D и сенсibilизации свечения A. Такой ПЭ, приводящий к сокращению времени жизни флуоресценции  $\tau_S^D$  «синего» сольвата является основной причиной снижения эффективности выжигания спектральных провалов и роста полуширины выжигаемого провала  $\delta_{\text{пр}}$  (Рис. 2Б). На основании полученных результатов установлено, что вероятность направленного ПЭ между идентичными макроциклами в этан-биспорфиринах(OEP)<sub>2</sub> при 4,2 К составляет  $k^{\text{экспер}}=1/\tau_S^D=10^{11} \text{ с}^{-1}$  и существенно превышает значения  $k^{\text{теор}}$ , рассчитанные по интегралам перекрытия бесструктурных спектров. Полученные результаты дают возможность детализировать многие аспекты концентрационных явлений в растворах пигментов, а также количественно обосновать применимость индуктивно-резонансной модели для описания целого ряда наблюдаемых эффектов.

#### Литература

1. Э.И. Зенькевич. Российский химический журнал (выпуск, посвященный 200-летию открытия хлорофилла), 2017, т. LXI, № 3, с. 110-142.
2. E.I. Zenkevich, C. von Borczyskowski. In "Multiporphyrin Arrays: Fundamentals and Applications" (D. Kim, Ed.) Pan Stanford Publ. Pte. Ltd., Singapore, 2012, Ch. 5, P. 217-288.



# NH-TAUTOMERS IN NON-SYMMETRICAL TETRAPYRROLES: ELECTRONIC STRUCTURE, OPTICAL PROPERTIES, STABILITY

Zenkevich E.<sup>1</sup>, Martynov A.<sup>2</sup>, Gorbunova Yu.<sup>2</sup>, Tsivadze A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Technical University of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Moscow, Russia

*Обнаружено, что при  $T=77\div 500$  K для свободных оснований тетрапирролов с несимметричным замещением характерна равновесная смесь двух NH-таутомеров с принципиально различными спектрами поглощения и свечения. Установлены спектро-структурные корреляции и обоснован механизм NH-таутомерии при фотовозбуждении.*

*It was found that in solutions at  $T=77\div 500$  K, free bases of tetrapyrroles with non-symmetrical substitution exist as equilibrium mixture of two NH-tautomers with principally different absorption and emission spectra. Spectro-structural correlations were specified and mechanism of NH-tautomerism upon photoexcitation was justified.*

Characteristic peculiarity of tetrapyrrole free bases is NH-tautomerism, caused by pair displacement of labile protons from one pair of nitrogens to the other one in the center of macrocycle. Typically, for symmetrical porphyrins proton migration at ambient temperature is manifested by NMR methods (in the ground state), while at low T in Shpolskii matrices it may be detected by FLN optical methods only as far as spectral difference between these two NH-tautomers does not exceed  $\sim 100$  cm<sup>-1</sup>.

We have shown for the first time [1, and references herein] that in tetrapyrroles with non-symmetrical substitution (including porphyrins, chlorins, porphyrin chemical dimers and, recently, phthalocyanines [2]) pair displacement of two protons leads to drastic changes of absorption spectra (spectral difference for tautomers amounts 380-800 cm<sup>-1</sup>). Typically, at 77-500 K non-symmetrical tetrapyrroles exist as equilibrium mixture of two NH-tautomers having inverse intensities of Q<sub>x</sub>(0,0) and Q<sub>y</sub>(0,0) transitions in absorption and emission spectra (Fig. 1).

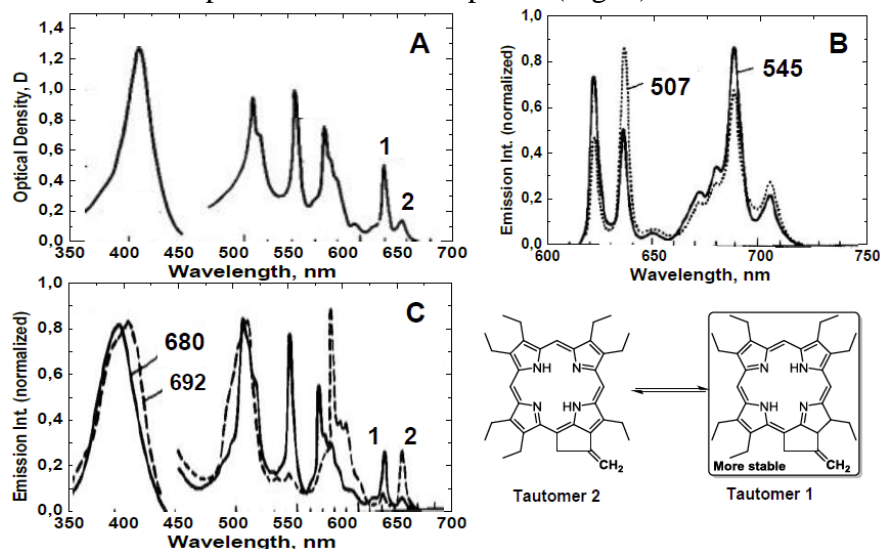


Figure 1. Absorption (A), fluorescence (B) and fluorescence excitation spectra (C) for OEP-cycle=CH<sub>2</sub> molecule in a glassy matrix of tetrahydrofuran-toluene (3:1) at 77 K. Excitation and detection wavelengths (in nm) are shown in B, C. Structures of NH-tautomers are shown also: stable 1 with a short wavelength Q<sub>x</sub>(0,0) transition and less stable 2 with a long wavelength Q<sub>x</sub>(0,0) transition, correspondingly.

Optimized geometries for non-symmetrical

tetrapyr-roles (in the form of tautomers 1 and 2) as well as their electronic structure were calculated using the Gaussian 09 [the B3LYP/6-31G(d) and CAM-B3LYP/ 6-31G(d) levels of theory for the geometry optimizations and TD-DFT calculations, respectively] [2].

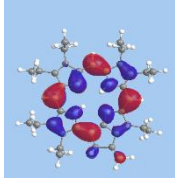
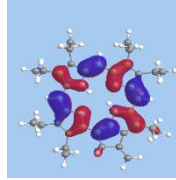
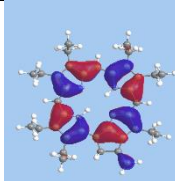
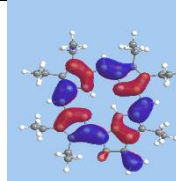
On the basis of experimental results (absorption/fluorescence spectra, circular dichroism in a magnetic field, polarized fluorescence, site-selection spectroscopy, NMR) in the combination with theoretical analysis (in the frame of Gouterman's four-orbital model of and Michl's periphery model) some principal moments (energetic parameters, thermodynamics and stability have been evaluated for individual NH-tautomers of free-base tetrapyrroles with asymmetric substitution. 1) Porphyrins with non-symmetrical substitution may be classified as "hard" chromophores with identical type of orbital splitting for the HOMO and LUMO in the two tautomers of one and the same compound. 2) In spite of the basic differences in type of electronic spectra of the two NH-tautomers of each compound, their absorption spectra in the visible region are described by a system of two linear oscillators X and Y which are fixed upon two inner protons jumping. 3) The inversion of intensities of the  $Q_x(0,0)$  and  $Q_y(0,0)$  transitions in the two tautomers is related to the change in configuration interaction due to inversion of the lowest unoccupied molecular orbitals in the energy scale upon migration of the NH-protons. 4) Literature experimental data on confocal microscopy for individual NH-tautomers of tetrapyrrolic compounds (including porphyrins and phthalocyanines) [3] as well *ab initio* and DFT calculations show that the formation the cis tautomer is low probable. No direct, experimental characterization of the cis tautomer for non-symmetrical porphyrins has been reported until now. 5) At low temperature in rigid solutions, the photoinduced migration of protons does not compete with deactivation processes of  $S_1$  and  $T_1$  states and, if fact, takes place in thermally non-equilibrium ground  $S_0$  state. 6) In chemical dimers of cyclopentane porphyrins (free bases) the non-radiative singlet-singlet energy transfer determines the directed character of NH-tautomerism.

Light-induced tautomerization may be used for information storage in holography. In addition, compounds of this type have been attracting considerable attention as novel functional materials; moreover, control over NH-tautomerism in tetrapyrroles is expected to give rise to novel switchable molecular devices and multi-valued logic elements.

Light-induced tautomerization may be used for information storage in holography. In addition, compounds of this type have been attracting considerable attention as novel functional materials; moreover, control over NH-tautomerism in tetrapyrroles is expected to give rise to novel switchable molecular devices and multi-valued logic elements.

#### Литература

1. Э.И. Зенькевич. Российский химический журнал (выпуск, посвященный 200-летию открытия хлорофилла), 2017, т. LXI, № 3, с. 110-142.
2. A.G. Martynov, J. Mack, B.P. Ngoy, T. Nyokong, Y.G. Gorbunova, A.Yu. Tsvadze. *Dyes and Pigments*, 2017, V. 140, p. 469-479.
3. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 1722–1733 A.M. Chizhik, R. Jaeger, A.I. Chizhik, S. Baer, H.-G. Mack, M. Sackrow, C. Stanciu, A. Lyubimtsev, M. Hanack, A.J. Meixner. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, V.13, p. 1722–1733.

	OEP- cycle=CH <sub>2</sub> Tautomer 1	OEP- cycle=CH <sub>2</sub> Tautomer 2
-1	 -5.868 eV	 -5.849 eV
	 -5.808 eV	 -5.785 eV

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО АНАЛОГОВ СО СТРУКТУРНО-ОРГАНИЗОВАННЫМИ ГЕТЕРОГЕННЫМИ НОСИТЕЛЯМИ

Зенькевич Э.И.<sup>1</sup>, Зенькевич Т.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

*Исследованы процессы взаимодействия и специфика встраивания хлорофилла, его аналогов и хлорина e<sub>6</sub> в мицеллы неионогенных и ионогенных детергентов, а также в компоненты биологических мембран – белки и липиды. Обоснованы закономерности и особенности индуктивно-резонансного переноса энергии между встраивающимися молекулами хромофоров в гетерогенных условиях.*

*Interaction processes and incorporation specificity of chlorophyll, its analogs and chlorin e<sub>6</sub> in micelles of non-ionogenic and ionogenic detergents as well as in components of biological membranes (proteins and lipids) have been studied. Regularities and peculiarities of the inductive-resonant energy transfer between embedding chromophore molecules in heterogeneous conditions have been justified.*

В супрамолекулярных наноструктурах различной морфологии и состава, включающих молекулы тетрапирролов, спектральные и фотохимические свойства хромофоров могут существенно отличаться от таковых, известных для индивидуальных молекул. Для таких наноструктур характерны гетерогенность строения, способность к высокой локальной и специфической пространственной фиксации фотоактивных хромофоров и др. Как следствие, фотопроцессы, протекающие в структурно-организованных гетерогенных ансамблях, могут существенно отличаться от гомогенных растворов.

В нашей группе проведены спектрально-кинетические и поляризационные измерения, также исследована энергетика взаимодействий для молекул хлорофилла «а» (Хл), протохлорофилла «а» (ПХл), феофитина «а» (Фео) и фотосенсибилизатора хлорина e<sub>6</sub> (Хл e<sub>6</sub>) в гетерогенных наноструктурах различной природы: мицеллах детергентов (неионогенный тритон X-100, анионный додецилсульфат Na – ДСН, катионный цетилтриметиламмоний бромид - ЦТАБ), комплексах сывроточного альбумина (САЧ, БСА) и малых однослойных липидных везикулах (яичный лецитин).

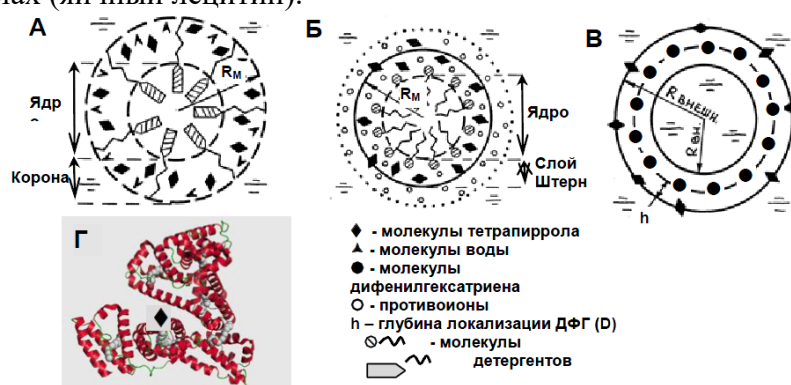


Рисунок 1. Схематическое строение мицелл TX-100 (А), ЦТАБ (Б), липидных везикул (В) и альбумина (Г), а также установленная нами локализация молекул хромофоров в них.

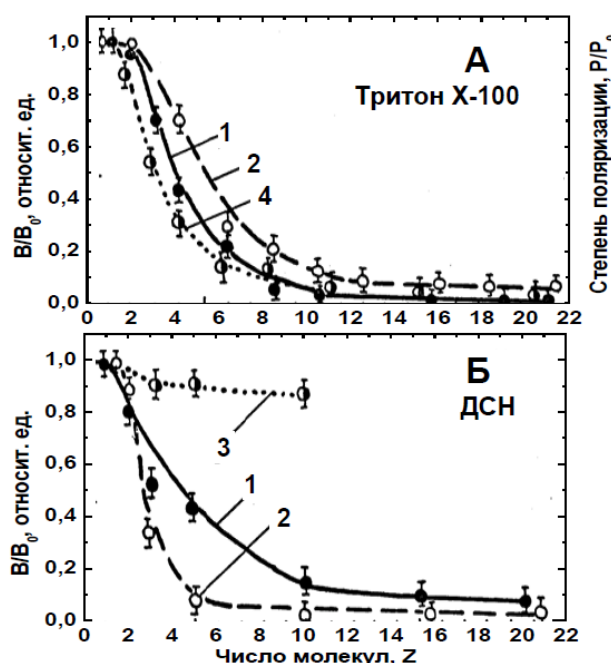


Рисунок 2. Зависимость относительного квантового выхода флуоресценции ( $V/V_0$ ) Хл (1), ПХл (2) и Фео (3), а также степени поляризации  $P/P_0$  свечения Хл (4,  $\lambda_{\text{возб}}=405$  нм,  $\lambda_{\text{рег}}=675$  нм) от числа посадки  $Z$  в мицеллах Тритона X-100 (А) и ДСН (Б).

анализ переноса энергии от мембранного флуоресцентного зонда дифенилгексатриена (ДФГ) на Хл еб (в сферической системе координат при критическом расстоянии переноса  $R_0 = 3.6$  нм) показал, что встраивание Хл еб из водной фазы происходит на внешней поверхности липосомальной мембраны.

Экспериментально обосновано, что комплексообразование пигментов с сывороточным альбумином (САЧ и БСА) происходит по механизму связывания с константой  $k_{\text{св}} = (1 \div 4) \times 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$  с числом мест связывания  $n=1$ . На основании данных по переносу энергии триптофанил  $\rightarrow$  Хл еб рассчитаны средние расстояния между взаимодействующими хромофорами и доказана жесткая локализация молекул хромофоров в центральном домене белковых глобул. С возрастанием числа мономеров Хл еб, приходящихся на белковую макромолекулу, происходит фиксация молекул пигмента на внешних подвижных доменах САЧ, причем Хл еб в этих условиях способен к фотосенсиблизованному восстановлению метилвиологена.

Совокупность полученных результатов демонстрирует перспективность использования спектрально-люминесцентных методов и явления безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между хромофорами для изучения локализации активных центров в сложных гетерогенных наноструктурах различной морфологии. Полученные результаты являются основой целенаправленного поиска и синтеза нанокомпозитных фотосенсибилизаторов на основе тетрапиррольных соединений (как активной компоненты) при решении проблемы фотодинамической терапии злокачественных новообразований. Такие наноструктуры обладают высокой растворимостью в воде и легко проникают через гистогематические барьеры, делая возможной доставку лекарств в различные ткани и органы.

Установлено, что избирательная солюбилизация пигментов мицеллами исследованных детергентов обеспечивает повышение локальной концентрации тетрапирролов на 2-3 порядка при жесткой фиксации в обводненном гидрофильном слое, а дезагрегирующее действие наиболее выражено для Тритона X-100 (Рис. 2) При пуассоновском распределении молекул хромофоров в мицеллах вероятность пере-носа энергии по индуктивно-резонансному механизму составляет  $k_{\text{FRET}} = (2 \div 4) \times 10^8 \text{ с}^{-1}$  при средних расстояниях между ближайшими соседями  $\langle r \rangle = 3.2\text{-}2.2$  нм. Пространственное строение и динамические свойства мицелл детергентов обеспечивают высокую подвижность молекулярного кислорода, приводящего к тушению триплетных состояний Хл в мицеллах с константой  $k_q^T \approx (0.9 \div 3) \cdot 10^8 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Показано, что встраивание мономерных молекул Хл еб в однослойные липидные везикулы из яичного лецитина происходит по механизму распределения между водной и липидной фазой ( $k_p = 6.7 \times 10^3$ ) с жесткой фиксацией мономеров. Количественный ана-

# SELF-ORGANIZED AGGREGATES OF PHOTOSYNTHETIC PIGMENTS *IN VITRO*: MORPHOLOGY, OPTICAL PROPERTIES AND ULTRAFAST RELAXATION PROCESSES

Zenkevich E.<sup>1</sup>, Knyukshto V.N.<sup>2</sup>, Zenkevich T.V.<sup>2</sup>, Oksanen J.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National Technical University of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>B.I. Stepanov Institute of Physics, NAS of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>3</sup>Department of Physical Chemistry, University of Jyvyaskyla, Jyvyaskyla, Finland

*Полимерные упорядоченные, координированные диоксаном агрегаты хлорофилла «a» и его аналогов в воде и 3-метилпентане изучены на основе стационарных, время-разрешенных, поляризационных и КД измерений, а также теоретических расчетов. В этих наноструктурах сильные экситонные взаимодействия приводят к «горячему» переносу энергии (за времена 50-850 пс) в ходе колебательной релаксации возбужденных синглетных состояний и описываются моделью «локализованного экситона».*

*Polymeric ordered dioxane-coordinated aggregates of chlorophyll “a” and its analogs (prepared in 3-methylpentane and water) were studied using steady-state, time-resolved, polarized fluorescence and circular dichroism measurements in a combination with theoretical calculations. In these nanostructures, strong excitonic interactions lead to a “hot” energy transfer (within 50-850 ps) during the vibrational relaxation of excited singlet states and described by the “localized exciton” model.*

The self-assembly is the fundamental phenomenon that generates structural organization on all scales that is the structure formation may be described to a great extent by a self-organizing optimization of resonances between global subsystems. Self-assembly (both organic and organic-inorganic) may be realized in solutions and solid state via various basic interactions: hydrogen or/and coordination bond, electrostatic and donor-acceptor interactions, metal-ion binding, etc.

Herein, we discuss structure, optical properties and energy relaxation processes for polymeric ordered aggregates of chlorophyll (Chl), protochlorophyll (PChl), and bacteriochlorophyll (BChl) as well for mixed aggregates containing Cu-pheophytin in solutions at 77-293 K [1, 2]. The directed formation of these nanostructures in binary mixtures of solvents (water-dioxane 4:1 and 3-methylpentane-dioxane 1000:1) is based on the cross-coordination of monomers by bifunctional dioxane molecule via central metal atoms (Fig. 1).

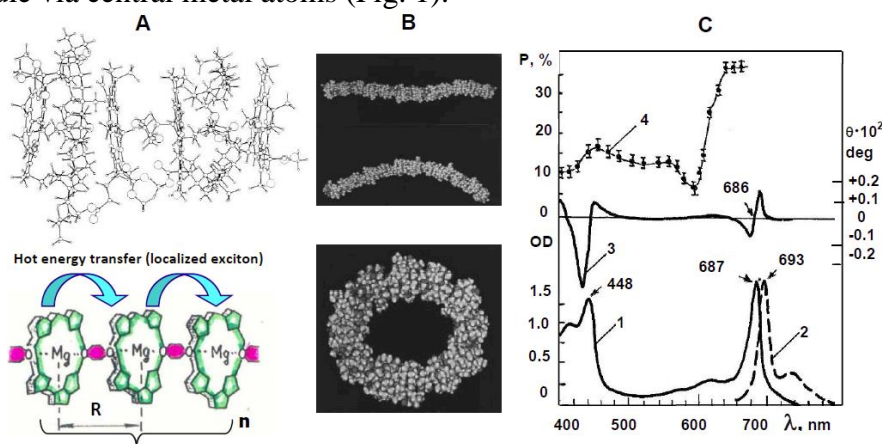


Figure 1. Structural organization of Chl aggregates and their spectral parameters in water-dioxane (4:1) mixture at 293 K. A: Optimized structure of repeating tetramers of the Chl *a*-dioxane aggregate. B: Computed minimum energy structures of (Chl *a*-dioxane)<sub>24</sub> aggregates (stick, arc, and ring). C: absorption (1), fluorescence (2), circular dichroism (3) and fluorescence polarization spectra (4,  $\lambda_{det}=693$  nm). Number of monomers in aggregate  $n \approx 20 \div 300$ , intercenter distance  $R \sim \text{\AA}$ , the energy of dipole-dipole excitonic interactions  $V_{12} = 70 \text{ cm}^{-1}$ .

It was theoretically predicted that ordered structures ranging from stick to a ring shape were energetically favored for aggregates (Fig. 1B) consisting of repeating dimers that further form tetramer substructures (Fig. 1A). The highly polarized fluorescence for these aggregates in liquid solutions at 293 K (curve 4, Fig. 1C) reflects the high ordering of interacting  $\pi$ -conjugated macrocycles in these nanostructures.  $\psi$ -type effect in CD spectra (splitting into two components of the opposite sign, curve 3, Fig. 1C) of these aggregates reflects the long-range interactions within the sizable aggregate frame. The existence of the delocalized excitation manifests itself in a short lifetimes observed for Chl aggregates fluorescence emission ( $\tau \sim 40$ -90 ps, Fig. 2A), and the non-dependence of  $\tau$  values on temperature indicates the excitation delocalization length to be not large enough.

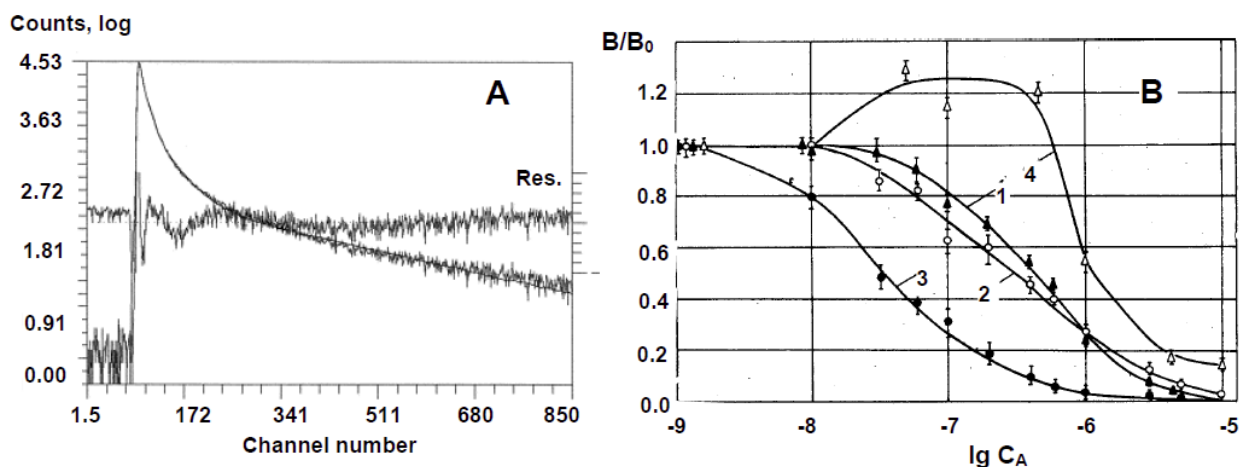


Figure 2. Kinetic and energetic characteristics for aggregates of photosynthetic pigments. A: Fluorescence decay for Chl aggregates in 3-methylpentane-dioxane mixture (1000:1) at 77 K ( $\lambda_{exc}=460$  nm,  $\lambda_{reg}=713$  nm). B: Dependence of the fluorescence relative quantum yield for PChl ( $C_0=10^{-5}$  M =const) on the concentration rise of various acceptors: Chl (1), Pd-pheophytin "a" (2), Cu-pheophytin "a" (3) and BChl (4) in water-dioxane mixture (4:1) at 293 K.

In mixed aggregates, upon increase of the molar concentration of Chl, Pd-Pheo and Cu-Pheo the fluorescence quenching of PChl matrix takes place being the most pronounced for Cu-Pheo (Fig. 2B). The main reason of PChl fluorescence quenching in mixed aggregates PChl – Chl is the energy trapping of the localized exciton by Chl admixture molecules (exciton migration time  $t_{HM} \sim 10$ -20 ps with pair jump of  $t_{PM} \sim 1$ -6 ps, the radius of the non-coherent "hot" migration  $R_{HM} \sim 180$  Å). In mixed aggregates PChl – Pd-Pheo the quenching is explained by the perturbation action of heavy atom effect in Pd-Pheo subunit. The strongest quenching of PChl matrix in mixed aggregates PChl – Cu-Pheo is connected with exchange d- $\pi$  effects influence on the neighboring PChl *a* molecules in the close vicinity of Cu-Pheo subunit.

## Литература

1. Е.И. Зенкевич *Macroheterocycles*, 2016 V. 9, No 2, p. 121-140.
2. Э.И. Зенькевич. *Российский химический журнал* (выпуск, посвященный 200-летию открытия хлорофилла), 2017, т. LXI, № 3, с. 110-142.

# NON-PLANAR CONFORMATIONS AND RELAXATION OF EXCITED SINGLET AND TRIPLET STATES IN STERICALLY HINDERED PORPHYRINS AND THEIR CHEMICAL DIMERS

Zenkevich E.<sup>1</sup>, Knyukshto V.N.<sup>2</sup>, Semeikin A.S.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National Technical University of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>B.I. Stepanov Institute of Physics, NAS of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>3</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

На основании спектрально-кинетических данных для мезо-фенилзамещенных октаарил-порфиринов (и их Pd-комплексов) с возрастающим числом ( $n = 1 \div 4$ ) мезо-фенилов впервые показано, что возбужденные  $T_1$  состояния более чувствительны к непланарным деформациям порфиринового макроцикла (сильное тушение) по сравнению с  $S_1$  состояниями. Эти эффекты проявляются также в динамике фотоиндуцированного переноса электрона и эффективности генерации синглетного кислорода этими соединениями.

Detailed experimental and theoretical studies of spectral-kinetic properties for meso-phenyl-substituted octaarylporphyrins (and their Pd-complexes) with increasing number ( $n = 1 \div 4$ ) of meso-phenyl rings has shown for the first time that excited  $T_1$  states are more sensitive to the non-planar deformations of the porphyrin macrocycle (strong quenching) in comparison with excited  $S_1$  states. These effects manifest themselves also in the dynamics of photoinduced electron transfer and efficiency of singlet oxygen generation by these compounds.

One interesting hypothesis in photobiology is that the structural organization of tetrapyrrole complexes *in vivo*, in which chromophore molecules are in nonplanar labile conformations, may be a tool of subtle controlling enzymatic and photocatalytic properties of natural porphyrins. Historically, based on X-ray data, it was known that in the ground  $S_0$  state mono- and di-meso-phenyl-substituted arylporphyrins are planar both in crystalline form and in liquid solutions. Thus, it was silently assumed that for these compounds spectral-luminescent properties of  $S_1$  and  $T_1$  states have to be the same practically compared with usual planar porphyrins.

Nevertheless, at room temperature in deaerated toluene solutions, we found for the first time that mono- and di-meso-phenyl substitution in octaethylporphyrin free bases and corresponding Zn complexes as well as the formation of chemical dimer  $(ZnOEP)_2Ph$  with the phenyl ring as a spacer, led to a drastic shortening of triplet lifetimes (by  $\sim 300$ -1000 times) without considerable influence on spectral-kinetic parameters of the  $S_0$  and  $S_1$  states [1]. This quenching is attributed to torsional librations of the phenyl ring around a single C-C bond in sterically hindered octaalkylporphyrins leading to non-planar dynamic distorted conformations realized in  $T_1$  state namely.

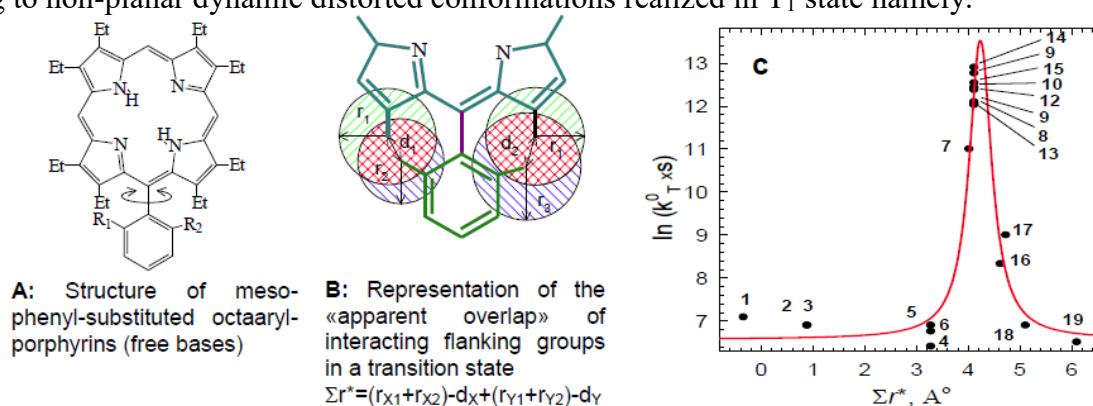
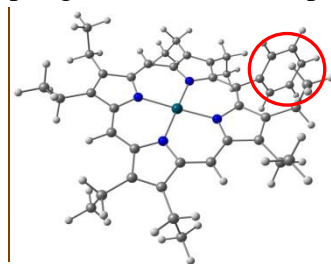


Figure 1. Structure (A), «apparent overlap» of interacting flanking groups in a crowded transition state (A) and the correlative dependence (B) of the triplet state deactivation rate constants  $k_T^0$  on the overlap geometrical parameter ( $\Sigma r^*$ ),  $\ln(k_T^0) = \ln(1/\tau_T^0) = f(\Sigma r^*)$ , for 19 compounds (with various *ortho*-substituents in *meso*-phenyl ring) being studied in toluene at 295K.

Some physical reasons leading to the enhancement of the dynamic non-radiative relaxation of excited  $T_1$  states of non-planar *meso*-phenyl-substituted octaethylporphyrins in liquid solutions at 295 K should be taken into account: i) an increase of the rate constant of the non-radiative inter-system crossing  $T_1 \rightarrow S_0$  due to the decrease of the energy gap  $\Delta E(T_1 - S_0)$ ; ii) an additional singlet and triplet state mixing facilitated by the enhancement of spin-orbit coupling due to the out-of-plane displacement of nitrogen atoms; iii) an initiation of some new types of accepting modes. Theoretical analysis (semi-empirical PM3, DFT and TD-DFT calculations) shows that OEP-(Ph) molecule in the excited  $T_1$  and  $S_1$  states may occur in the highly non-planar conformation characterized by the out-of-plane displacement of the single  $C_{m1}-C_1$  bond and the increased overlap of the porphyrin and the *meso*-phenyl rings.



Upon increase of a number of *meso*-phenyl substituents both OEP and OMP molecules are sensitive to the steric interactions of *meso*-phenyls with flanking bulky  $\beta$ -alkyl substituents (quenching of  $T_1$  and even  $S_1$  states, spectral shifts and broadening). For both series of OMP and OEP molecules the macrocycle distortion affects the  $T_1$  state properties significantly stronger than the  $S_1$  ones. This tendency is especially clearly pronounced for compounds with a large number of *meso*-phenyl substituents. The reason of that may be explained by the decrease of the porphyrin skeleton rigidity in the excited  $T_1$  state possibly due to the  $\pi$ -bond alternation increase. Nevertheless, the analysis of spectral-kinetic manifestations leads to the conclusion that the character of steric interactions of *meso*-phenyls with  $\beta$ - $CH_3$  substituents differ noticeably from those with  $\beta$ - $C_2H_5$  groups. The observed differences may be connected with the manifestation of atropisomerism caused by different spatial arrangements of  $C_2H_5$  groups in  $\beta$ -positions (in contrast to  $CH_3$ ) with respect to the tetrapyrrole macrocycle.

The sequential transition from a planar PdOEP molecule to the set of sterically hindered compounds  $PdOEP \rightarrow PdOEP-5,15Ph \rightarrow PdOEP-5,10Ph \rightarrow PdOEP-5,10,15Ph \rightarrow PdOEP-5,10,15,20Ph$  manifests itself in the noticeable shortening of triplet state lifetimes (from 210  $\mu s$  to 0.04  $\mu s$  in degassed 2-methyl-tetrahydrofuran at 293 K) and in the pronounced decrease of the efficiency of singlet oxygen generation (from 1.0 down to 0.05 in oxygenated toluene solutions) reflecting  $\tau^o_T$  values drastic shortening. Based on the whole set of experimental data and the analysis of Arrhenius plots of rate constants for the overall deactivation of triplet state the detailed picture of steric interactions between bulky *meso*-phenyls and peripheral  $\beta$ -alkyl substituents of pyrrole ring has been proposed [2].

Finally, in contrast to PET rate constants of the photoinduced electron transfer ( $k_{PET}$ ) known for nitroporphyrins with other displacement of  $NO_2$  groups, our results for *meso-ortho*-nitrophenyl substituted octaethylporphyrins and their Pd-complexes give  $k_{PET}$  values by 1-2 orders of magnitude higher. In our case, steric interactions between bulky  $C_2H_5$  substituents in  $\beta$ -positions of pyrrole rings and  $NO_2$  group favor the efficient electronic interaction between the donor and the acceptor thus leading to the direct PET from the  $S_1$  and  $T_1$  states to a low-lying charge-transfer state (CT) via “through-space” mechanism.

#### Литература

1. E.I. Zenkevich. Macroheterocycles (invited) (2014) Vol.7, No 2, P. 103-121.
2. A. Gorski, V. Knyukshto, E. Zenkevich, A. Starukhin, M. Kijak, J. SolarSKI, A. Semeikin, T. Lyubimova. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 2018, V. 354, p. 101-111.



# СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНО- И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОКТАЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ С АРИЛОКСИГРУППАМИ

Знойко С.А., Тихомирова Т.В., Петлина А.И., Каналош А.А., Филиппова А.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Вашурин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, Россия

*Осуществлен синтез и проведена идентификация октазамещенных фталоцианинов и их металлокомплексов с арилоксигруппами, а также их сульфопроизводных фталоцианина. Изучены физико-химические свойства полученных соединений.*

*Synthesis and identification of octa-substituted phthalocyanines, its metallocomplexes with ariloxy-groups and corresponding sulpho-derivatives were carried out. Physico-chemical properties of the obtained compounds were studied.*

Производные фталоцианина являются интересными объектами для создания новых органических материалов [1-2]. Например, мезогенные фталоцианины, содержащие объемные заместители, в частности арилоксигруппы, благодаря своей способности стекловаться и поглощать свет в строго фиксированной области спектра, интересны для применения в оптоэлектронике [3-5], сенсорике [6] и других областях. Кроме того, исследования в данном направлении способствуют дальнейшему поиску связи между строением замещенных фталоцианинов с проявлением у них различных физико-химических свойств, полезных с прикладной точки зрения.

В последние годы проводятся исследования, посвященные синтезу соединений фталоцианинового ряда, не содержащих на периферии протяженных алкильных заместителей, однако проявляющих жидкокристаллические свойства, за счет наличия свободных объемов, позволяющих ароматическим фрагментам вращаться, что обеспечивает формирование мезофазы [7, 8]. Ранее обнаружено, что тетразамещенные фталоцианины, содержащие на периферии объемные арилоксигруппы обладают мезоморфными свойствами.

Введение в бензольные кольца молекулы фталоцианина сульфогрупп позволяет получать водорастворимые соединения, что дополнительно расширяет возможности исследования и применения подобных соединений.

При этом на момент постановки данной работы отсутствовали данные о влиянии природы заместителя, введенного в *орто*-положение к арилоксигруппе, на физико-химические свойства соединений фталоцианинового ряда. Таким образом, получение октазамещенных фталоцианинов с арилоксигруппами представляет научный интерес.

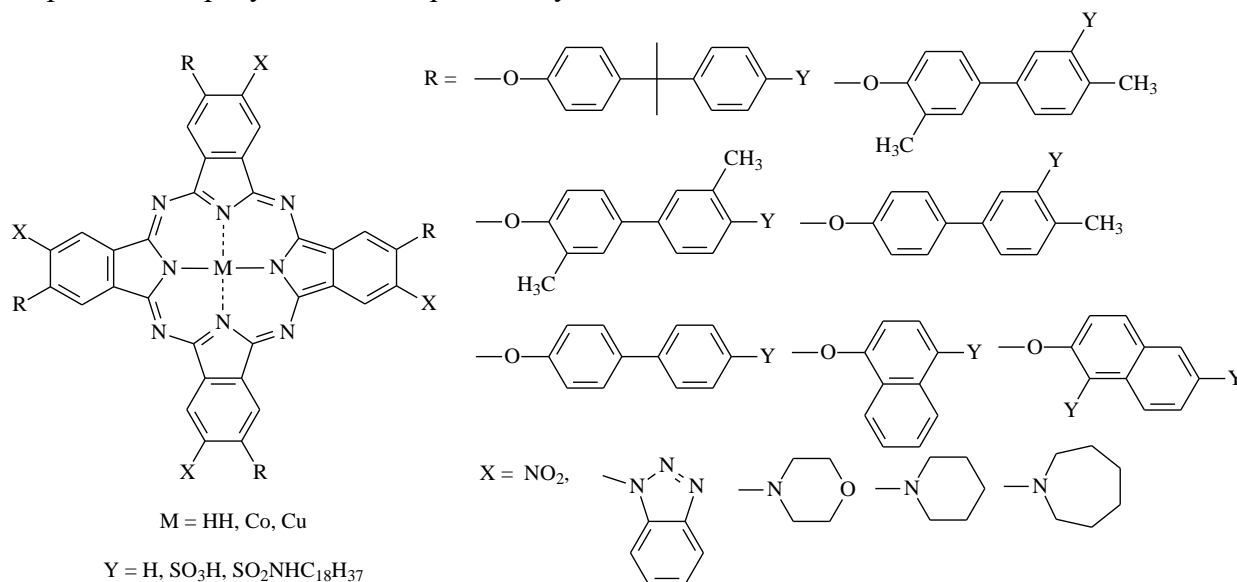
В настоящем сообщении приведены данные о разработке и усовершенствовании методов синтеза 4,5-замещенных фталонитрилов, содержащих арилоксигруппы, а также органо- и водорастворимых производных фталоцианина на их основе.

Синтез фталоцианинов с арилоксигруппами и их металлокомплексов осуществляли темплатным методом путем сплавления соответствующих 4,5-дизамещенных фталонитрилов с солями соответствующих металлов. Далее для синтеза соответствующих сульфокислот фталоцианина полученные комплексы подвергались взаимодействию со смесью хлорсульфоновой кислоты и тионилхлорида. Все синтезированные соединения идентифицированы с помощью элементного анализа, масс-спектрометрии, электронной, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Далее исследована растворимость указанных соединений в органических растворителях, термическая устойчивость, каталитические, мезоморфные свойства.

Отмечено влияние природы гетероциклического заместителя на положение Q полос соединений в ДМФА, заключающееся в её батохромном сдвиге при замене бензотриазола на фрагменты насыщенных моноазациклов. В концентрированной серной кислоте наблюдается обратная картина. Кроме того, обнаружено увеличение растворимости сульфопроизводных в ДМФА по сравнению с исходными металлофталоцианинами, за исключением тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[[4'-сульфо-3,3'-диметил(1,1'-бифенил)-4-ил]окси}фталоцианина меди.

Кроме того, обнаружено, что по сравнению с соответствующими гетерилзамещенными фталоцианинами их нитрозамещенные аналоги обладают заметно более низкой устойчивостью к нагреванию в присутствии кислорода воздуха.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ 161.2017.3 и государственного задания Минобрнауки РФ № 4.1929.2017/4.6 с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

#### Список литературы

- [1] *Quan Li, Lanfang Li* / Photoconducting discotic liquid crystals. In: Thermotropic Liquid Crystal (Ayyalusamy Ramamorthy Eds). Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2007. P. 297. ISBN 978-1-4020-5354-2.
- [2] *Wohrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N.* // *Macroheterocycles*. 2012. Vol. 5. N. P. 191. DOI: 10.6060/mhc2012.120990w.
- [3] *Motoyoshi R., Suzuki A., Kikuchi K., Oku T.* // *Synthetic Metals*. 2009. Vol. 159, Issue 13. P. 1345. DOI:
- [4] *Sheng C. X., Norwood R.A., Wang J., Thomas J., Steeves D., Kimball B., Peyghambarian N.* // *Applied Optics*. 2009. Vol. 48. No. 14. P. 2731-2734. DOI: 10.1364/AO.48.002731
- [5] *Shirk J.S., Pong R.G.S., Bartoli F.J., Snow A.W.* // *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 63. N 14. P. 1880. <http://dx.doi.org/10.1063/1.110635>
- [6] *Xiao Qing Zhou, Bin Wang, Zhi Xue Han, Chun Ying He* // *Appl. Mechanics Materials*. 2013. Vol. 303-306. P. 45. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.303-306.45.
- [7] *Tekdas D.A., Gürek A.G., Ahsen V.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2014. Vol. 18. P. 899. DOI: 10.1142/S1088424614500709
- [8] *Basova T., Hassan A., Durmus M., Gürek A. G., Ahsen V.* // *Coord. Chem. Reviews*. 2016. Vol. 310. P. 131. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.11.005.

# МИКРОВОЛНОВАЯ ИНИЦИАЛИЗАЦИЯ В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ 1-АЛКИЛ-1,2,4- ТРИАЗОЛА<sup>1</sup>

Кудаярова Т.В., Данилова Е.А., Койфман О.И.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д.7.*

Из литературы известно, что алкилпроизводные азотсодержащих гетероциклов находят широкое применение в создании устройств, работающих на жидких кристаллах, а также в качестве различных антимикробных препаратов.

Ранее нами синтезированы 1N-алкилпроизводные 3,5-диамино-1,2,4-триазола **1** и **2**, которые наряду со способностью образовывать жидкокристаллические супрамолекулярные агрегаты проявляют выраженную антибактериальную активность в отношении патогенной микрофлоры /1-3/. Анализ результатов экспериментального и теоретического исследования синтезированных мезогенов и проявление антимикробной активности у полученных гетероциклических соединений делает их перспективными объектами для синтеза функциональных материалов с прогнозируемыми свойствами.

Кроме этого, 1N-алкил-3,5-диамино-1,2,4-триазолы находят широкое применение как прекурсоры макрогетероциклов (Mc) различного строения /4-9/. Среди макрогетероциклических соединений АВВВ-типа особый интерес представляют Mc с азольными фрагментами, так как по сравнению с тетрапиррольными предшественниками они не имеют центра симметрии при сохранении внутреннего макрокольца, близкого по строению к порфиразиновому. При этом синтез аналогичных замещенных Mc с 3,5-диамино-1,2,4-триазолом проводится в течение 3 дней, с очисткой колоночной хроматографией и экстракцией в аппарате Сокслета. Выход целевых продуктов при этом составляет не более 35 % /10, 11/. Поэтому выбор оптимальных условий синтеза макрогетероциклических соединений является актуальной задачей.

За последние десять лет количество публикаций, посвященных использованию микроволновое излучение (МВИ) в различных областях химии, возросло в несколько раз. К настоящему времени накоплен большой опыт по использованию МВИ в различных отраслях промышленности, науке, технике, медицине и быту. В последнее время МВИ часто используют для синтеза макрогетероциклических соединений и их структурных аналогов, что позволяет значительно сократить продолжительность синтеза и увеличить выход целевого продукта /12-13/.

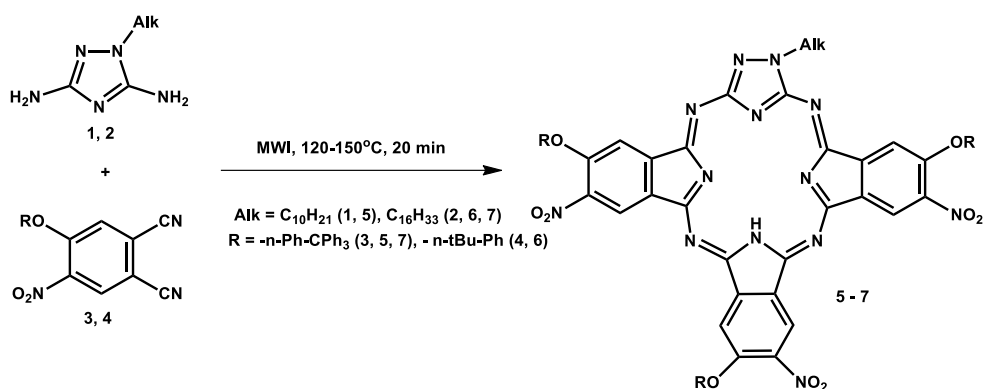
Используя микроволновую инициализацию нами синтезированы новые представители макрогетероциклических соединений АВВВ-типа (триазолфталонинов), где А - 1N-алкилзамещенный 1,2,4-триазольный фрагмент, В –

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 14-23-00204П.

изоиндолный остаток. Синтез проводили ступенчато (схема 1), с использованием лабораторной системы фокусированного микроволнового излучения Discovery Labmade, взаимодействием соответствующих замещенных фталонитрилов и 1N-алкилтриазолом в течение 20 минут при динамической мощности не более 100W без использования растворителей. Температуру реакции подбирали индивидуально. Для удаления аммиака из реакционной массы создавалась связь с атмосферой.

Схема 1



Очистку целевых продуктов проводили препаративной хроматографией, используя элюирующую смесь гексан : этиацетат : метанол = 10:3:1 на силикагеле. При этом выход целевых продуктов составил 53-56%, что почти в два раза больше, чем в условиях темплатного или ступенчатого синтеза в среде растворителя /10, 11/.

Строение полученных соединений доказано с помощью современных физико-химических методов исследования. Так в масс-спектрах полученных макрогетероциклов присутствует сигнал с  $m/z = 1727.02$ , отвечающий молекулярному иону  $[\text{M-NO}_2+\text{Na+Li}]^+$  для макрогетероцикла с децильным фрагментом **5** и сигнал с  $m/z = 1224.24$ , отвечающий молекулярному иону  $[\text{M-NO}_2]^+$  и  $m/z = 1191.02$ , отвечающий молекулярному иону  $[\text{M-3NO}_2+\text{K+H}_2\text{O}]^+$  для макрогетероцикла с гексадецильным фрагментом **6**. Для трифенилфеноксизамещенного макрогетероцикла **7** с гексадецильным фрагментом, в масс-спектре присутствуют аналогичные пики, подтверждающие структуру Mc ABVV-типа. Совпадение рассчитанных и экспериментальных значений  $m/z$ , а также характеристических распределений изотопного состава молекулярных ионов позволило судить о строении полученных соединений.

В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР присутствует ряд сигналов в области 0.96-3.73 м.д., характеризующих резонанс протонов алкильной цепочки, синглет при 1.34 м.д., обусловленный резонансом протонов *трет*-бутильных групп и мультиплет в области 7.15-8.8 м.д, вызванный резонансом протонов ароматических ядер.

Таким образом, используя микроволновую инициализацию, нами были синтезированы новые представители макрогетероциклических соединений **5-7**. Данный метод позволил существенно сократить время синтеза с 72 часов до 20 минут, и увеличить выход целевого продукта с 23-35 %, который приводится

для подобных соединений в литературе, до 53-57 %. Соединения, полученные данным методом, не требовали дополнительной очистки методом колоночной хроматографии и экстракции в аппарате Сокслета. Строение макрогетероциклов доказано с помощью современных физико-химических методов исследования. Полученные соединения представляют интерес с практической точки зрения.

#### Литература

1. Бумбина, Н. В., Смирнова, А. И., Аконова, О. Б., Усольцева, Н. В., Дубровина, Т. Е., Кудаярова, Т. В., Данилова Е. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2015. Т. 15, № 1. С. 17–21.
2. Новиков, И.В., Александрыйский В.В., Кудаярова Т.В., Данилова Е.А., Бурмистров В.А. // Российский химический журнал. 2017. Т. LXI. № 2. С. 68-74.
3. Дубровина, Т.Е., Кудаярова, Т.В., Данилова, Е.А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2015. Т. 15, № 1. С. 28–33.
4. Данилова, Е. А., Иволин А.А., Воронцова А.А., Исляйкин М.К., Ананьева Г.А., Жарникова Н.В., Быкова В.В., Усольцева Н.В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. - 2011. №. 3 (37). - С. 5-14.
5. Islyaiкин, М. К., Rodríguez-Morgade, S. M., Torres T. // Eur. J. Org. Chem. - 2002.- №.15.- P. 2460-2464.
6. Gema de la Torre, Torres T. // J. Org. Chem. - 1996. - V. 61. - P. 6446-6449.
7. Ягодарова, Л. Д., Данилова, Е. А., Смирнов, Р. П. // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, №. 2. – С. 331 – 335.
8. Данилова, Е.А., Исляйкин, М.К. // В кн.: Успехи химии порфиринов / Отв. редактор проф. Голубчиков О.А. СПб.: Изд-во НИИ Химии СПбГУ. – 2004. – Т.4. – С. 356-375. ISBN 5-9651-0095-7 (глава в монографии).
9. Fernandez-Lazaro, F., T. Torres, B. Hauschel, M. Hanack // Chem. Rev. – 1998. – V. 98. – P. 563 – 575.
10. Mo'nica Nicolau, Sagrario Esperanza, and Toma's Torres. // J. Org. Chem. 2002, 67, 1392-1395.
11. Романенко, Ю. В. Синтез и изучение кислотно-основных взаимодействий смешанно-замещенных триазолсодержащих макрогетероциклических соединений: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03, 02.00.04: защищена 22.10.2007 / Романенко Юлия Витальевна. – Иваново: ИГХТУ, 2007. – 118 с. – Библиогр.: с. 106–118. – 61:07-2/682.
12. Kuzmina, E. A., Dubinina, T. V., Borisova, N. E., Tomilova, L. G. // Macroheterocycles. 2017. V.10(4-5) - P. 520-525
13. Selivanova, G.A., Amosov, E.V., Vasil'cev, V.G., Lukyanets, E.A., Tretyakov, E.V., Shteingarts, V.D. // Macroheterocycles. 2016 - V. 9(1) - P.80-88.

**СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА, СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ  
КЛИНИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ  
ГУАНАЗОЛА С ГАЛЛИЕМ<sup>1</sup>**

Кудаярова Т.В., Питева Ю.А., Мочалина К.Е.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д.7.*

Анализ зарубежных и отечественных литературных данных показывает, что гуаназолы содержат в своей структуре несколько реакционных центров, что расширяет синтетические возможности и делает их перспективными синтонами для дальнейших химических превращений /1/. Их реакционные центры могут быть использованы для введения в структуру гуаназолов дополнительных группировок (заместителей или ионов металлов), что открывает перспективу повышения биодоступности, селективности накопления и повышения эффективности химиотерапии.

Более того, по синтезу металлокомплексов с гуаназолом, сведения ограничиваются синтезом цинковых, палладиевых, серебрянных, рутениевых и медных комплексов /2/, хотя использование металлокомплексов гуаназолов с ионами алюминия, марганца и, особенно, галлия может позволить выйти на качественно новый уровень противотуморальной активности.

Действительно, уже достаточно давно было показано, что соли галлия обладают выраженной токсичностью в отношении ряда опухолевых клеток. Установлено, что некоторые комплексы N-гетероциклов галлия (III) обладают противоопухолевой и противовирусной активностью.

В медицине соединения галлия (III) играют определенную роль в следующих областях исследований:

– *во-первых*, Ga-67, радионуклид с низкой энергией гамма-излучения, является очень полезным диагностическим агентом опухоли и широко используется (в основном, как цитрат галлия-67) для обнаружения большого числа злокачественных опухолей человека

– *во-вторых*, противоопухолевая активность солей галлия (III) (особенно нитрата галлия) была оценена в клинических исследованиях фазы I и фазы II. После этого нитрат галлия проявлял противоопухолевую активность в экспериментальных опухолях животных. Исследования фазы II показали, что нитрат галлия проявляет противоопухолевую активность у пациентов с рефрактерными лимфомами.

Для хлорида и нитрата галлия были проведены первый и второй этапы клинических исследований, где они в той или иной степени тормозили рост опухолей мочевого пузыря, печени и лимфатической ткани. Проведенные исследования, однако, показали, что эффективность препаратов недостаточно вы-

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-73-00217.

сока вследствие потери токсичности из-за гидролиза и трудностей трансмембранного транспорта внутрь опухолевых клеток вследствие высокой гидрофильности. Очевидно, что решение вышеуказанных проблем может позволить существенно усилить противоопухолевую активность солей галлия, что должно иметь хорошую клиническую перспективу.

В связи с этим, использование комплексов галлия с гуаназолами, которые сами по себе обладают противоопухолевым действием, позволит увеличить растворимость гуаназола путем комплексообразования, снизить тенденцию к ассоциации металлокомплекса и повысить селективность его накопления в опухолевых клетках путем образования молекулярного комплекса с поливинилпирролидоном по аналогии с тем, как это достигается при адресной доставке фотосенсибилизатора «Фотолон».

В данной работе рассматриваются подходы к синтезу и обсуждаются возможные структуры комплексов 3,5-диамино-1,2,4-триазола с галлием.

#### Литература

1. *Joule, J.A., Mills, K.* Heterocyclic Chemistry. 5th ed. Wiley-Blackwel, 2010. 689 p. ISBN: 978-1-4051-3300-5
2. *Yin-Li Zhang, San-Ping Chen, and Sheng-Li Gao* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2009, 635, P. 537-543.

## ТАУТОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРАУН-ЗАМЕЩЕННОГО БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТА ИТТЕРБИЯ В РАСТВОРАХ

Д.С. Кудинова<sup>1,2</sup>, Е.А. Ососкова<sup>1</sup>, А.В. Шокуров<sup>1</sup>, С.Л. Селектор<sup>1</sup>, В.В. Арсланов<sup>1</sup>,  
А.Г. Мартынов<sup>1</sup>, Ю.Г. Горбунова<sup>1</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071,  
Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4,

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, г.  
Москва, Миусская пл, 9

### Аннотация

Проведённые спектральные и спектро-электрохимические исследования показали, что комплекс  $[Yb]$  в ацетонитриле может находиться в двух редокс-изомерных состояниях, т.е. одновременно в растворе присутствуют оба типа комплексов  $[Yb^{2+}(R_4Pc)^{2-}]$ , и  $[(R_4Pc)^{2-}Yb^{3+}(R_4Pc)^-]$ .

### Abstract

Spectral and spectro-electrochemical studies have shown that the  $[Yb]$  complex in acetonitrile solution can exist in two redox-isomeric states, i.e. both types of complexes  $[Yb^{2+}(R_4Pc)^{2-}]$  and  $[(R_4Pc)^{2-}Yb^{3+}(R_4Pc)^-]$  are present simultaneously in the solution.

Молекулярные системы, обладающие бистабильностью – способностью существовать в двух разных электронных состояниях и изменять свое электронное состояние под влиянием внешних воздействий, привлекают особое внимание исследователей. Интерес к процессам обратимого внутримолекулярного переноса электрона обусловлен тем, что они представляются перспективной основой для создания молекулярных сенсоров и наноразмерных устройств записи и хранения информации [1-3]. Как известно, в настоящее время в качестве внешнего управляющего фактора наиболее широко используется изменение микроокружения (замена растворителя) [4,5].

Один из классов соединений, способных к реализации такого переключения – это фталоцианинаты лантанидов переменной валентности. Однако никаких сообщений о таутомерных превращениях соединений этого класса при изменении микроокружения до настоящего времени в литературе не было. В данной работе проведены сравнительные спектральные исследования растворов краун-замещенного бис-фталоцианината иттербия  $YbL_2$  (рис. 1) в двух растворителях различной полярности – в хлороформе и ацетонитриле.



Рис. 1. Химическая структура краун-замещенного бис-фталоцианината иттербия  $YbL_2$ .

Анализ спектров поглощения разбавленных растворов  $YbL_2$  показал, что при переходе от хлороформа к ацетонитрилу в спектре исследуемого соединения все полосы претерпевают гипсохромный сдвиг на 5-7 нм, а рядом с Q-полосой 660 нм появляется дополнительное длинноволновое плечо. Точное положение нового пика было определено с помощью математического разложения Q-полосы по Лоренцу в координатах оптическая плотность – волновое число (Рис. 2). Такая обработка показала, что в спектре раствора  $YbL_2$  в ацетонитриле присутствует пик 687 нм. Необходимо подчеркнуть, что значения длин волн Q-полосы в электронных спектрах раствора комплекса иттербия в ацетонитриле (с учётом гипсохромного сдвига) хорошо вписываются в полученную ранее для этой полосы корреляционную зависимость этой характеристики от ионного радиуса металло-



центра, если предположить, что коротковолновая полоса (660 нм) соответствует комплексу с трехвалентным металлоцентром, а длинноволновая (687 нм) – с двухвалентным [6].

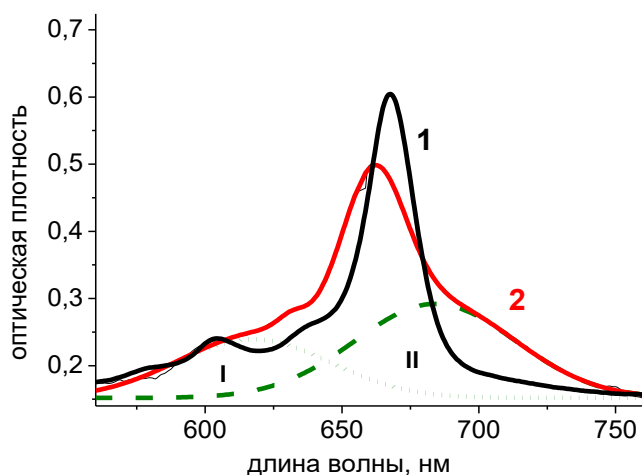


Рис. 2. Q-полоса поглощения растворов  $\text{YbL}_2$  в (1) хлороформе и (2) ацетонитриле, а также математическое разложение спектра (2) на компоненты I и II.

пик около +360 мВ и более четко очерченный пик около +750 мВ) могут быть отнесены к потенциалам, при которых происходит его окисление из двух различных редокс-изомерных состояний. Спектральные измерения показали, что все эти переходы обратимы, и позволили зарегистрировать характеристические спектры окисленного и восстановленного состояний. Отсутствие значимых спектральных изменений при потенциале первого пика окисления (+360 мВ) позволяет предположить, что регистрируемый редокс процесс происходит на металлоцентре комплекса, а не на фталоцианиновом лиганде. На это указывает и малая интенсивность пика ЦВА около 360 мВ, которая может быть обусловлена тем, что лишь небольшая часть комплекса в растворе содержит катион иттербия в степени окисления 2+.

Таким образом, проведенные исследования показали, что комплекс  $[\text{Yb}]$  в ацетонитриле может находиться в двух редокс-изомерных состояниях, т.е. одновременно в растворе присутствуют оба типа комплексов и  $[\text{Yb}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc})^{2-}]$ , и  $[(\text{R}_4\text{Pc})^2\text{-Yb}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc})^-]$ .

1. P. Gütllich, Y. Garcia, T. Woike // *Coord. Chem. Rev.* 2001., V. 221, с. 839–879.
2. E. Evangelio, M.-L. Bonnet, M. Cabañas, M. Nakano, J.-P. Sutter, A. Dei, V. Robert, D. Ruiz-Molina // *Chemistry* 2010. v. 16, № 22, с. 6666–77.
3. G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, V. I. Nevodchikov, V. A. Kuropatov, G. T. Yee, C. G. Pierpont // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40, № 10, с. 2434–2436.
4. C. Creutz, H. Taube // *J. Am. Chem. Soc.* 1969. т. 91, № 14, с. 3988–3989.
5. R. M. Buchanan, C. G. Pierpont // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102, № 15, с. 4951–4957.
6. К. П. Бирин, Ю. Г. Горбунова, А. Ю. Цивадзе // *Журн. Неорг. Химии* 2007. Т. 52, № 2, с. 232–238.
7. С. Л. Селектор, А. В. Шокуров, В. В. Арсланов, Ю. Г. Горбунова, О. А. Райтман, А. А. Исакова, К. П. Бирин, А. Ю. Цивадзе // *Электрохимия* 2012. Т. 48, № 2, с. 240–256.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными спектро-электрохимических исследований раствора  $\text{YbL}_2$  в ацетонитриле. Нами впервые обнаружено наличие аномалий в электрохимическом поведении краун-замещённого бисфталоцианината иттербия в растворе. На ЦВА раствора  $\text{YbL}_2$  в ацетонитриле в рабочей области потенциалов ИТО-электрода присутствуют не два пика, как характерно для подобных комплексов трехвалентных лантанидов [7], а три. Первый из этих пиков - пик, соответствующий потенциалу восстановления комплекса (около -10 мВ), а два других пика (слабо выраженный

## **Модифицированные лактидными фрагментами тиакаликс[4]арены: связывание биологически важных соединений**

О.А. Мостовая, В.В. Горбачук, П.Л. Падня, А.А. Вавилова, И.И. Стойков  
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М.  
Бутлерова,  
Казань, Кремлёвская улица, 18, Российская Федерация; E-mail: olga.mostovaya@mail.ru

*Получены производные *p*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, тетразамещённые по нижнему ободу ди- и полилактидными фрагментами. Показана способность полученных соединений к взаимодействию с дофамином, а также с рядом модельных белков (БСА, гемоглобином и лизоцимом).*

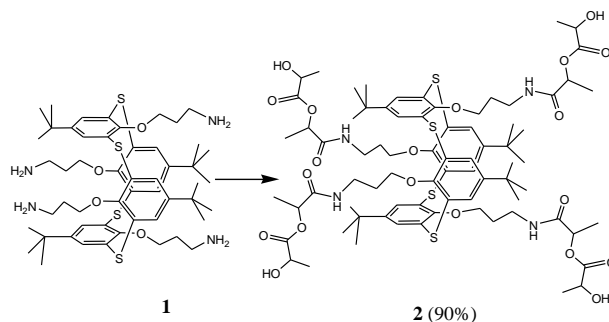
**p*-tert-Butylthiacalix[4]arene derivatives tetrasubstituted on the lower rim by di- and polylactide fragments were obtained for the first time. The ability of the synthesized compounds to interact with dopamine, as well as with a number of model proteins (BSA, hemoglobin and lysozyme) is shown.*

В настоящее время внимание многих исследователей сфокусировано на разработке наносистем, способных к связыванию различных биологически значимых молекул, таких как белки, ДНК, гормоны и т.д. Так, белки и коллоидные системы на их основе находят применение в адресной доставке лекарств, ассоциаты на основе белков интересны и в качестве строительных блоков для создания биосенсоров [1,2]. Системы на основе гемоглобина применяются при создании искусственных переносчиков кислорода [3]. Определение уровня гормонов также важно. В частности, знание концентрации дофамина в биологических жидкостях организма позволяет диагностировать различные болезни, такие как шизофрения, паркинсонизм, депрессивные состояния, деменции [4]. В качестве связывающих агентов широкое применение нашли различные амфифильные полимерные материалы. Особенно перспективны для этой цели полилактиды, важным преимуществом которых помимо нетоксичности является их способность к быстрой биодеградации по сравнению с полимерами на основе продуктов нефтепереработки [5].

Одним из наиболее актуальных направлений химии биоразлагаемых материалов на сегодняшний день является модификация полилактидов различными фрагментами. Столь высокий интерес к данной проблеме обусловлен тем, что при применении в медицинских целях важное значение имеет как структура полимера, так и его молекулярная масса. Например, выявлено нивелирование воспалительного отклика организма, возникающего в результате воздействия продуктов распада полимолочной кислоты, при включении в полимерную матрицу гидроксида магния [6]. Функционализация полимерных материалов макроциклическими соединениями представляет несомненный интерес в области супрамолекулярной химии, материаловедения, химии полимеров. Высокая селективность связывания, уникальные пространственные конфигурации макроциклических соединений в сочетании с более высокой устойчивостью к внешним факторам по сравнению с биополимерами делают возможным их применение в различных аналитических системах, в том числе в составе биосенсоров. На сегодняшний день модифицированная макроциклическим соединением (циклодекстрином) олигомолочная кислота предложена для контролируемого введения антибиотика – амоксициллина [7]. Таким образом, синтез модифицированных макроциклическими соединениями олиго- и полимолочных кислот открывает широкие перспективы для создания практически полезных полимерных материалов.

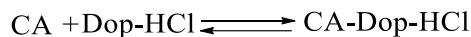
С целью получения тетразамещённых производных тиакаликс[4]арена, содержащих лактидные фрагменты, было изучено взаимодействие L-лактида с тетраамином **1**, которое протекает в кипящем тетрагидрофуране в течение 25 часов. Структура полученного производного **2** была охарактеризована комплексом физических методов – одномерной ЯМР <sup>1</sup>H,

$^{13}\text{C}$ , двумерной ЯМР  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY, ИК спектроскопией, масс-спектрометрией, а состав подтвержден данными элементного анализа.



**Схема 1.** Реагенты и условия: (3S)-*цис*-3,6-диметил-1,4-диоксан-2,5-дион, ТГФ, кипячение, 25 часов.

Полученное соединение оказалось способным к связыванию с гидрохлоридом дофамина, что было установлено методом флуоресцентной спектроскопии. Оказалось, что при добавлении к раствору соли дофамина тиакаликс[4]арена **2** наблюдается тушение флуоресценции амина (при 315 нм). Изучение стехиометрии комплексообразования методом изомлярных серий позволило установить для данной системы стехиометрию 1:1. С учётом полученной стехиометрии для системы



из флуоресцентных данных с помощью модифицированного уравнения *Бенеш-Хильдебранда* определили константу ассоциации по формуле:

$$1/(F-F_0) = 1/((F_{\max}-F_0)K_a C_{\text{CA}}) + 1/(F_{\max}-F)$$

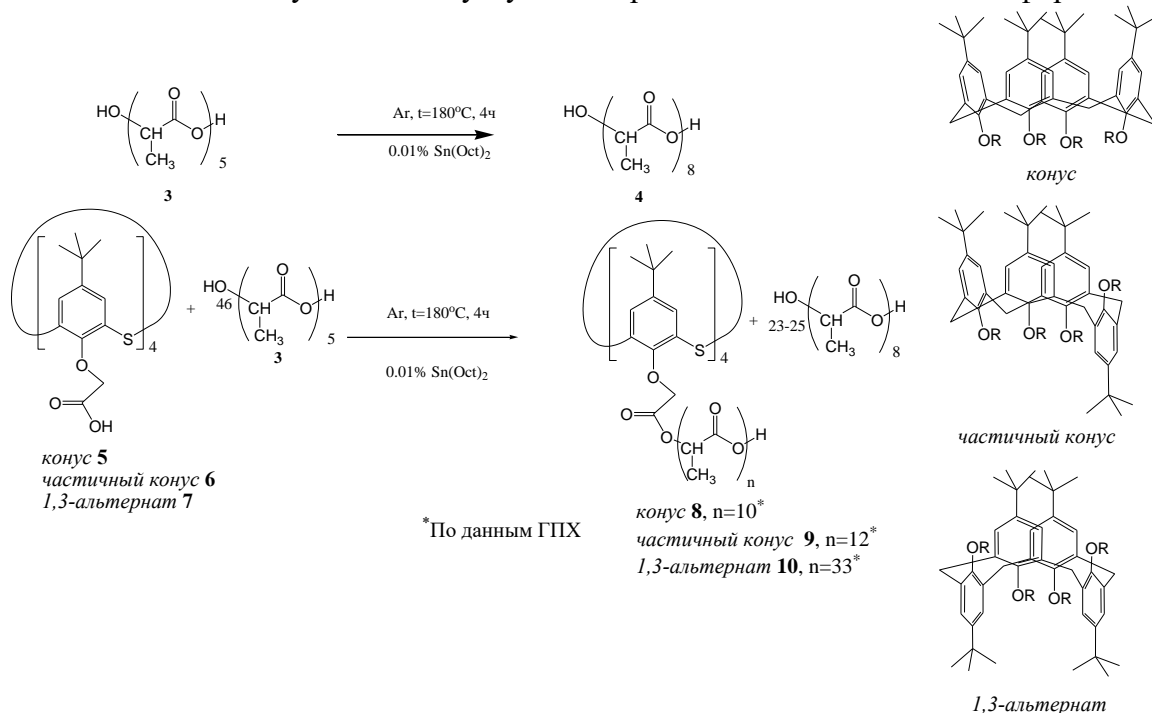
где  $F_0$  – интенсивность флуоресценции дофамина в отсутствие тушителя,  $F_{\max}$  – интенсивность флуоресценции полностью связанного с каликсареном дофамина,  $F$  – интенсивность флуоресценции,  $C_{\text{CA}}$  – концентрация тиакаликсарена **2**,  $K_a$  – константа ассоциации комплекса.

Оказалось, что соединение **2** связывается с катехоламином достаточно прочно ( $K_a = 1.91 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ ). Для исключения возможности связывания с хлорид-ионом дополнительно методом УФ спектроскопии было изучено взаимодействие макроцикла **2** с хлоридом тетрабутиламмония. Отсутствие в спектрах смеси гипо- и гиперхромного эффектов, а также сдвигов полос поглощения указывает на отсутствие связывания макроцикла с хлоридом, а следовательно, полученный окталактид связывается непосредственно с дофамином.

С целью получения полимерных материалов была проведена сополиконденсации олигомолочной кислоты **3** и тетракислотных производных *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена **4-6** в присутствии диоктоата олова. Для гомогенизации реакционных смесей соединения **3-6** предварительно растворяли в хлороформе. Взаимодействие проводилось в расплаве при барботировании аргоном для удаления растворителя, воды и предотвращения окисления олигомолочной кислоты.

Структура и масса полученных сополимеров были определены методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и ГПХ. Полученные продукты оказались способны к связыванию в фосфатном буфере при нейтральном pH (7.4) с рядом модельных белков (лизоцимом, БСА и гемоглобином), что было установлено методом флуоресцентной спектроскопии. Оказалось, что со всеми белками более эффективно взаимодействует олиголактид, модифицированный макроциклом в конфигурации *частичный конус*, **9**. Так, самая высокая  $K_a$  определяется для него с гемоглобином ( $8680 \text{ M}^{-1}$ ), ей немного уступает константа ассоциации с отрицательно заряженным в условиях эксперимента БСА ( $K_a = 7340 \text{ M}^{-1}$ ). Самая низкая константа ассоциации получена для нестабильной, склонной к коагуляции, системы с лизоцимом ( $4100 \text{ M}^{-1}$ ). Полученная тенденция сохраняется и для соединения **8**, содержащего макроциклический фрагмент в конфигурации *конус*:  $K_a = 6630 \text{ M}^{-1}$  с гемоглобином,  $K_a = 5340 \text{ M}^{-1}$  с БСА и  $K_a = 3100 \text{ M}^{-1}$  с лизо-

цимом. Немодифицированная олигомолочная кислота **4** и соединение **10** по эффективности взаимодействия с белками существенно уступают перечисленным выше сополиэфирам.



Таким образом, модификация макроциклической платформы *n*-*tert*-бутилтиакаликс[4]арена лактидными фрагментами привела к получению веществ, способных к связыванию биологически важных веществ, таких как белки и гормоны (дофамин).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 16-13-00005).

#### Литература

1. C. S. Kim, R. Mout, Y. Zhao, Y. C. Yeh, R. Tang, Y. Jeong, V. M. Rotello, *Bioconjugate chemistry*, 2015, **26** (5), 950.
2. S. A. Bhakta, E. Evans, T. E. Benavidez, C. D. Garcia, *Analytica chimica acta*, 2015, **872**, 7.
3. Z. Tao and P. P. Ghoroghchian, *Trends in biotechnology*, 2014, **32** (9), 466.
4. In vivo Neuropharmacology and Neurophysiology, *Neuromethods*, ed. A. Philippu, 2017, **121**, p. 428.
5. D. Garlotta, *J. Polym. Environ.*, 2001, **9**, 63.
6. Ch.H. Kum, Y. Cho, Y. Ki Joung, J. Choi, K. Park, S. Ho Seo, Y.S. Park, D.J. Ahn, D.K. Han, *J. Mater. Chem. B*, 2013, **1**, 2764.
7. J. Shen, A. Hao, G. Du, H. Zhang, H. Sun, *Carbohydr. Res.*, 2008, **343**, 2517.

# Исследование фотодеградации модельного липидного бислоя, содержащего фотосенсибилизатор, методом спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса

Д.Н. Новак<sup>1,2</sup>, О.А. Райтман<sup>1</sup>, А.В. Шокуров<sup>1</sup>, М.А. Грин<sup>2</sup>, В.В. Арсланов<sup>1</sup>,  
Ch. Grauby-Heuwang<sup>3</sup>, T. Cohen-Bouhacina<sup>3</sup>, С.Л. Селектор<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071,  
Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, e-mail: pcss\_lab@mail.ru

<sup>2</sup> Российский технологический университет. ИТХТ имени М. В. Ломоносова, 119571,  
Москва, просп. Вернадского 86

<sup>3</sup> Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA), Université de Bordeaux, UMR-CNRS  
5798, Talence Cedex, 33405 France

## Аннотация

Работа посвящена оценке возможности использования метода спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса для изучения механизмов фотодеструкции биологических мембран в присутствии фотосенсибилизаторов (ФС). Установлено, что фотовозбуждение ФС DP5 в составе модельной липидной мембраны приводит к существенным изменениям поверхностных свойств образца, что может быть зарегистрировано методом СППР.

## Abstract

The work is devoted to the estimation of the possibility of using the surface plasmon resonance spectroscopy method for studying the mechanisms of photodestruction of biological membranes in the presence of photosensitizers (PS). It is established that photoexcitation of PS DP5 in the model lipid membrane leads to significant changes in the surface properties of the sample, which can be detected by the SPR method.

Борьба с онкологическими заболеваниями на сегодняшний день является одной из важнейших междисциплинарных проблем, мобилизующих усилия специалистов в целом ряде областей медицины, химии и биотехнологии. В настоящее время фосфолипидные бислои активно используются ведущими исследователями в этой и смежных областях в качестве простых моделей биологических мембран.

В частности, липидные бислои на твердых подложках находят все более широкое применение для исследования процесса фоторазрушения клеточных мембран под действием синглетного кислорода, генерируемого фотосенсибилизаторами [1-3].

Целью данной работы являлась оценка возможности использования метода спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса для изучения механизмов фотодеструкции биологических мембран в присутствии фотосенсибилизаторов (ФС). Модельные бислои липидов, получали методом Ленгмюра-Блоджетт-Шеффера. В качестве компонентов модели были выбраны фосфолипид 2-олеоил-пальмитоил-фосфотидилхолин (POPC, Рис. 1, а) и фото-

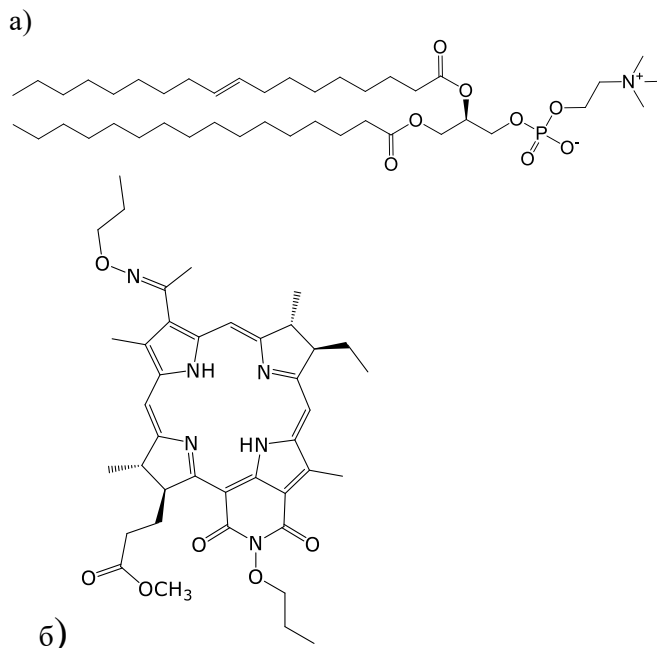


Рис. 1. Структурные формулы (а) липида POPC и (б) ФС DP5.

сенсibilизатор ФС –метилловый эфир производного дипропоксид-бактерио-пурпуринимида (DP5, Рис. 1, б). Выбор фосфолипида РОРС основывался на доступности и широкой распространённости РОРС в живой природе. А ФС DP5 был выбран благодаря продемонстрированной им высокой эффективности фотодинамического действия.

В данной работе липидные бислои на основе РОРС, с включением и без включения ФС DP5 в мольном соотношении 10:1 были сформированы на поверхности твердых подложек методом Ленгмюра-Блоджетт-Шеффера по методике, разработанной ранее [4]. При исследовании фотодеградаций бислоя, не содержащий ФС, выступал в качестве контрольного образца. Оптимальное соотношение липид:ФС определено на основе анализа изотерм сжатия, спектров поглощения смешанных монослоев и данных о совместимости компонентов.

Для исследования процесса разрушения модельных мембран в работе использовался метод спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса (СППР). Этот метод заключается в регистрации характерного угла падения зондового лазерного пучка, при котором наблюдается его резонанс с поверхностным плазмоном ультратонкого золотого покрытия на подложке. Необходимо отметить, что регистрируемая резонансная частота определяется рядом свойств поверхности исследуемого образца, среди которых наиболее значимыми являются диэлектрическая проницаемость и показатель преломления находящейся на поверхности ультратонкой плёнки. Причём кинетика изменения резонансной частоты при каком-либо внешнем воздействии может дать информацию о протекании того или иного процесса.

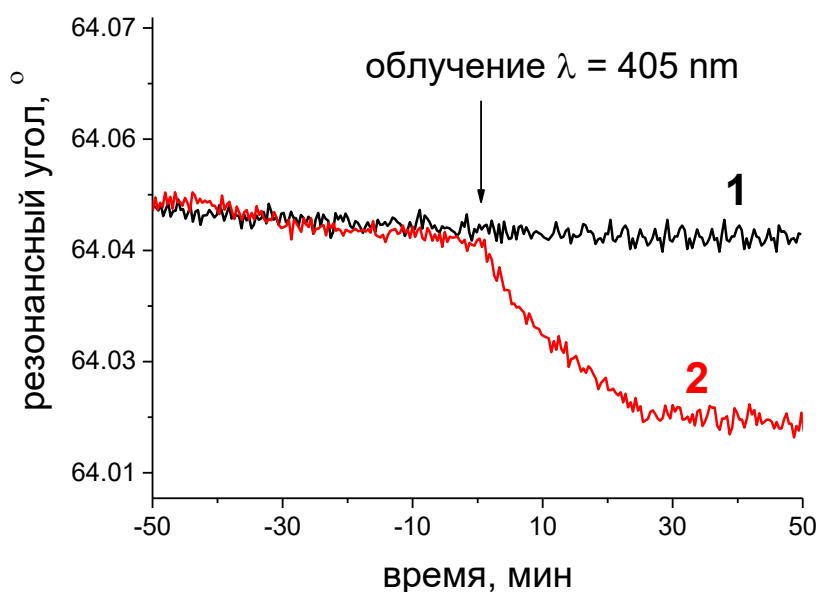


Рис. 2. Сенсограмма СППР для (1) бислоя РОРС не содержащего ФС и (2) бислоя РОРС с включением DP5 в мольном соотношении 10:1. Стрелка на графике отмечает момент начала облучения образцов когерентным излучением с длиной волны 405 нм.

Для исследования процессов фотодеградаций в работе использовался источник когерентного излучения с длиной волны 405 нм. Такое облучение хорошо перекрывается с коротковолновой полосой поглощения фотосенсибилизатора, и при этом не мешает ППР-измерениям.

Из сенсограммы, полученной для контрольного образца (бислоя РОРС, не содержащего ФС) видно (Рис. 2, кривая 1), что облучение не приводит к значимым изменениям резонансного угла. В то же время, аналогичное облучение образца, содержащего ФС DP5 в мольном соотношении 10:1, приводит к заметному падению измеряемой величины. Характерно, что это падение начинается в момент старта облучения, и через ~30 минут резонансная частота приобретает новое стабильное значение. Полученные результаты свидетельствуют о

том, что фотовозбуждение DP5 в составе модельной липидной мембраны приводит к существенным изменениям поверхностных свойств образца, что, по-видимому, связано с деградацией липидной матрицы под действием активных форм кислорода, генерируемых ФС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-53-150013\_НЦНИ\_а.

1. Cordeiro, R. M., Miotto, R., Baptista, M. S., *J.Phys.Chem.B* 2012, vol. 116, 14618–27.
2. Bonneau, S., Morlière, P., Brault, D. *Biochem. Pharmacol.* 2004, vol. 68, 1443–1452.
3. Emilliani, C., Delmelle, M. *Photochem.Photobiol.* 1983, vol. 37, 487–490.
4. Shokurov, A. V.; Novak, D. N.; Grin, M. A.; Grauby-Heywang, C.; Cohen-Bouhacina, T.; Zaytseva, A. V.; Arslanov, V. V.; Selektor, S. L. *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces* 2018, vol. 54, no. 1, 19–26.

# КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫЕ НАФТАЛОЦИАНИНЫ С ПОГЛОЩЕНИЕМ В БЛИЖНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ: СИНТЕЗ И УПРАВЛЕНИЕ АГРЕГАЦИЕЙ

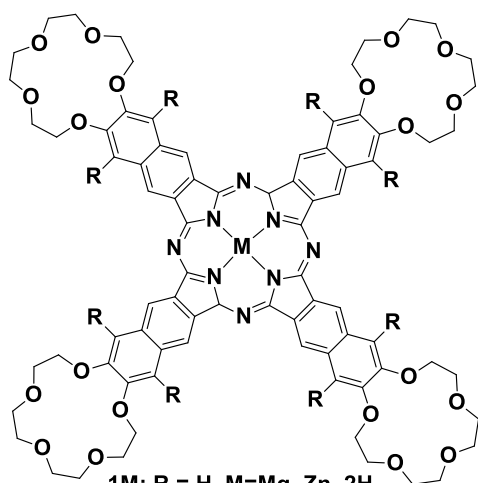
Сафонова Е.А.<sup>1</sup>, Половкова М.А.<sup>1</sup>, Мартынов А.Г.<sup>1</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, e-mail: safevgal@mail.ru

<sup>2</sup>ФГБУН Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*В данной работе был разработан подход к синтезу нового типа нафталоцианинов, агрегацией, растворимостью и фотостабильностью которых возможно управлять с помощью температуры или образования катион-индуцированных супрамолекулярных систем. Впервые синтезированы свободные тетра-15-краун-5-нафталоцианины **1M-3M** и комплексы Mg(II), Zn(II) и Ni(II) на их основе, обладающие поглощением в ближнем ИК-диапазоне.*

*In this work, the approach for synthesis of novel type of naphthalocyanines was developed. The aggregation, solubility and photostability of this compounds can be controlled by both temperature and formation of cation-induced supramolecular systems. For the first time, 15-crown-5-naphthalocyanines **1M-3M** and their Mg(II), Zn(II) u Ni(II) complexes with absorption in NIR range were synthesized.*



**1M:** R = H, M=Mg, Zn, 2H  
**2M:** R = heptynyl, M=Mg, Ni  
**3M:** R = heptyl, M=Mg, Zn, Ni

Рис.1

Строение изученных соединений

подходы к синтезу комплексов 15-краун-5-нафталоцианина с Mg(II) и Zn(II) (**1Mg** и **1Zn**), исходя из соответствующего нафталонитрила (**7**). Также был получен нафталоцианин (**1H<sub>2</sub>**) путем демеаллирования комплекса **1Mg**.

Для характеристики был применен набор физико-химических методов анализа. Установлено наличие у всех получен-

Интерес к фталоцианинам с расширенной π-системой электронного сопряжения (нафталоцианинам) вызван наличием у них поглощения в ближней ИК области. Особенностью данных соединений является их склонность к агрегации, в результате чего понижается их растворимость в большинстве органических растворителей и снижается способность к генерации синглетного кислорода, что является важной характеристикой фотосенсибилизаторов для медицины. Введение краун-эфирных периферийных заместителей в молекулу нафталоцианина позволяет управлять агрегацией за счет образования катион-индуцированных супрамолекулярных систем, расширяя возможности применения этих соединений в качестве компонентов новых материалов для нелинейной оптики, солнечной энергетики и фотодинамической терапии (ФДТ).

Нами в рамках проекта РФФИ\* были разработаны

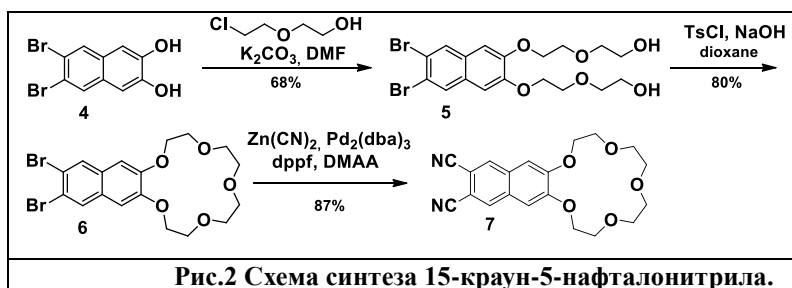


Рис.2 Схема синтеза 15-краун-5-нафталонитрила.



ных соединений поглощения в ближней ИК области спектра в районе 770 нм и обнаружена низкая растворимость в большинстве органических растворителей в связи с высокой степенью агрегации.

Изучение процессов катион-индуцированной агрегации соединений **1Mg** и **1Zn**, а также свободного краун-нафталоцианина **1H<sub>2</sub>** выявило, что титрование их суспензий раствором ацетата калия приводит к образованию кофациальных димеров, что подтверждается соответствующими изменениями в ЭСП (рис. 3). Показано, что скорость этого процесса неодинакова и увеличивается в следующем порядке MgNc < ZnNc < H<sub>2</sub>Nc. Вероятно, это связано с природой металла комплексообразователя, а именно с наличием у **1Mg** - двух, а у **1Zn** - одного аксильных лигандов, как было установлено нами ранее [1].

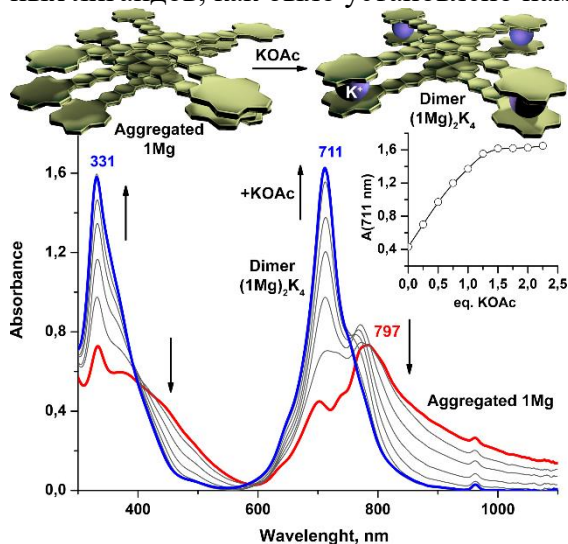


Рис.3  
Спектрофотометрическое титрование суспензии **1Mg** раствором ацетата калия в смеси  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$  (9:1).

При добавлении к раствору, содержащему супрамолекулярные кофациальные димеры раствора криптанда наблюдался быстрый переход к мономерным состояниям молекул в растворе (рис. 4) по аналогии с нашими предыдущими исследованиями на краун-оксантиреницианинах [1, 2]. Действительно, в процессе введения раствора криптанда в спектрах электронного поглощения наблюдается bathochromic shift Q-полосы поглощения с одновременным значительным уменьшением ее полуширины.

С целью контроля агрегации нами также была изучена температурная зависимость ЭСП (рис. 5). Установлено, что при нагревании коллоидного раствора **1Mg** от 5°C до 60°C также наблюдался постепенный переход к мономерной форме в растворе, однако при охлаждении спектр не возвращался к своему исходному виду, что вероятно это связано с возможным существованием других форм в растворе для этого соединения. Заметим, что для производного **1Zn** и свободного тетра-15-краун-5-нафталоцианина **1H<sub>2</sub>** полного перехода в мономерную форму не наблюдалось.

Интересно, что мономерные соединения оказались фотонестабильны и разлагаются под воздействием света, в отличие от существенно более устойчивых агрегатов. Этот факт, скорее всего, связан с уменьшением способности к генерации синглетного кислорода супрамолеку-

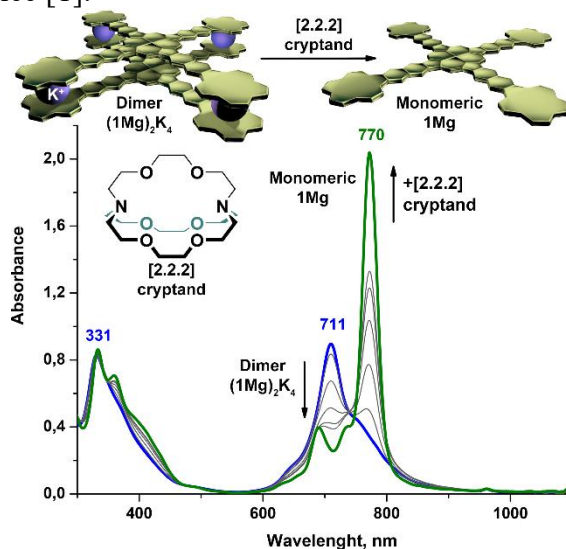


Рис.4  
Спектрофотометрическое титрование кофациального димера  $(1\text{Mg})_2\text{K}_4$  криптаном в смеси  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$  (9:1).

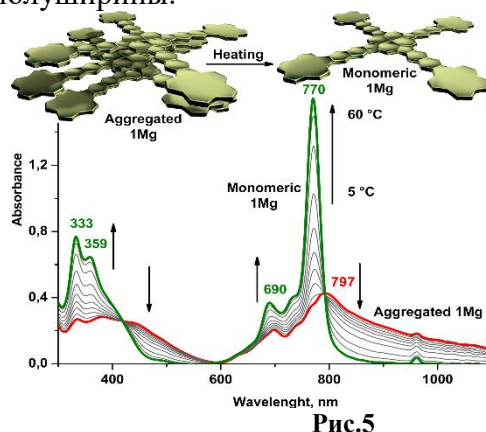
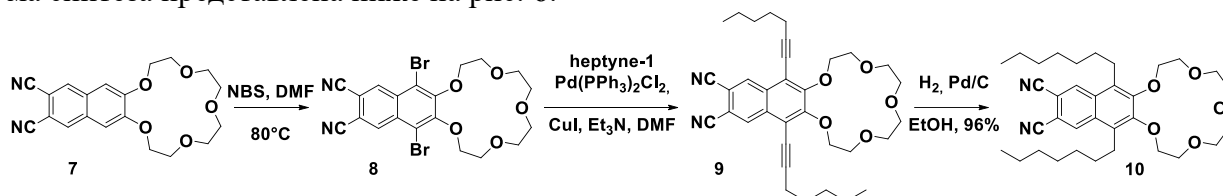


Рис.5  
Изучение зависимости ЭСП суспензии **1Mg** в смеси  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$  (9:1) от температуры.

лярными агрегатами. Таким образом, впервые показана возможность управления растворимостью и фотостабильностью тетра-15-краун-5-нафталоциана **1H<sub>2</sub>** и его комплексов **1Mg** и **1Zn**, как с помощью варьирования температуры, так и с использованием катион-индуцированного супрамолекулярного подхода.

Другим способом увеличения растворимости нафталоцианинов и их производных является введение стерических алифатических заместителей в макроцикл. Для этого в молекулу исходного нафталонитрила (**7**) были введены гептильные и гептинильные заместители. Схема синтеза представлена ниже на рис. 6:



**Рис.6** Схема синтеза гептинил- и гептил-замещенного нафталонитрилов.

На основе полученных гептил- и гептинил-замещенных нитрилов (**10**) и (**9**) были синтезированы нафталоцианины **2Mg**, **3Mg** и **3Zn** (рис. 1). Однако их не удалось выделить в следствие их низкой фотостабильности. Для решения этой задачи были получены и охарактеризованы комплексы **2Ni** и **3Ni** (рис. 1), которые оказались фотостабильны, благодаря тому, что комплексы никеля (II) не способны к генерации синглетного кислорода. При этом они высоко растворимы и также обладают поглощением в ближней ИК области.

Таким образом, в результате проведенного исследования впервые был получен и исследован новый класс соединений с поглощением в ближней ИК-области – тетра-15-краун-5-замещенные нафталоцианины, фотофизическими свойствами которых можно управлять за счет катион-индуцированной супрамолекулярной сборки.

#### Литература

- [1] E. A. Safonova, A. G. Martynov, S. E. Nefedov, G. A. Kirakosyan, Y. G. Gorbunova and A. Y. Tsivadze, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 2450–2459.
- [2] E. A. Safonova, A. G. Martynov, V. I. Zolotarevskii, S. E. Nefedov, Y. G. Gorbunova and A. Y. Tsivadze, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 1366–1378.

\*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 18-33-00887 мол\_а.

## СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА АЗА-ФОСФОРИЛ ПОДАНДА

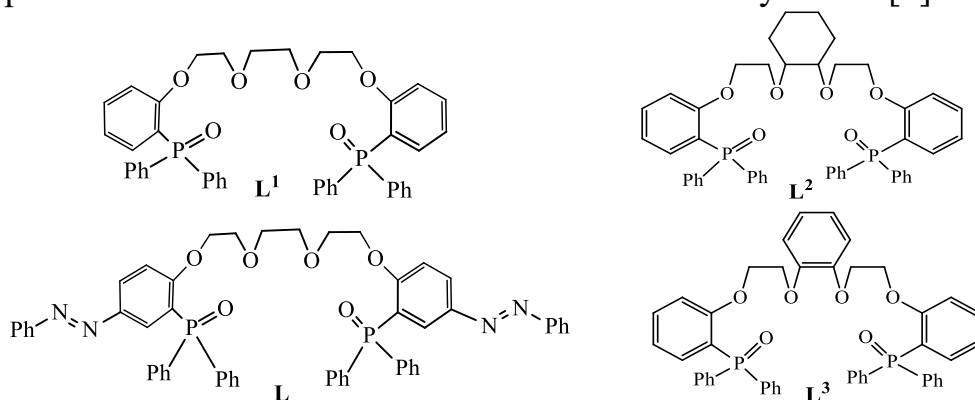
Ю.И. Рогачева<sup>2</sup>, И.С. Иванова<sup>1</sup>, Е.Н. Пятова<sup>1</sup>, Г.С. Цебрикова<sup>3</sup>, В.Е. Баулин<sup>2,3</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

<sup>2</sup> Институт физиологически активных веществ РАН, Россия, 142432, г. Черноголовка, Северный проезд, 1

<sup>3</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Несмотря на большие успехи в области разработки оптических химических сенсоров на основе различных макроциклических соединений, поиск новых хромогенных соединений, позволяющих проводить мониторинг различных ионов в окружающей среде и биологических объектах, остается актуальным направлением исследований. Интерес к фосфор-содержащим подандам, концевые группы которых представляют собой фрагменты орто-фосфорилированных фенолов, связан с простотой синтеза и довольно широкими возможностями их практического применения [1,2]. Комплексообразующие и другие свойства подандов зависят от многих факторов, в частности, от количества полиэфирных фрагментов и различных функциональных групп. Установлено, что гексадентатные фосфорилподанды  $L^1-L^3$  обладают ионофорными свойствами по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов, проявляя селективность по отношению к катиону лития [3].



Известно, что присутствие хромофорных фрагментов позволяет получать соединения, способные изменять фотофизические свойства при селективном связывании катиона металла. Поэтому весьма перспективным с точки зрения получения оптически активных и ионоселективных фосфорил-подандов является объединение в одной молекуле комплексообразующих и хромофорных фрагментов в систему сопряженных связей.

1,8-Бис[2-(дифенилфосфорил)фенокси-4-фенилдиазенил]-3,6-диоксаоктан (L) построен по принципу объединения комплексообразующей платформы фосфорилподанда 1,8-бис[2-(дифенилфосфорил)фенокси]-3,6-диоксаоктана (L<sup>1</sup>) [3], обладающего литиевой селективностью, и двух диазофенильных  $\pi$ -электронных “хвостиков” в качестве хромофорных фрагментов. Фосфорилподанд L получен взаимодействием

2-(дифенилфосфорил)-4-(фенилдиазенил)фенола с дитозилатом триэтил-ленгликоля в присутствии гидрида натрия в качестве основания в кипящем ди-оксане. Исходный 2-(дифенилфосфорил)-4-(фенилдиазенил) фенол впервые по-лучен реакцией азосочетания 2-(дифенилфосфорил) фенола с фенилдиазонием (схема).

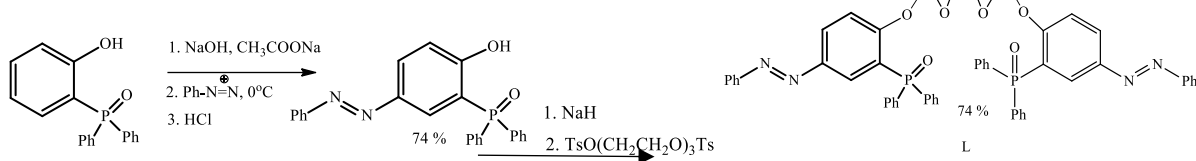


Схема получения 1,8-бис[2-(дифенилфосфорил)фенокси-4-фенилдиазенил]-3,6-диоксаоктана (L).

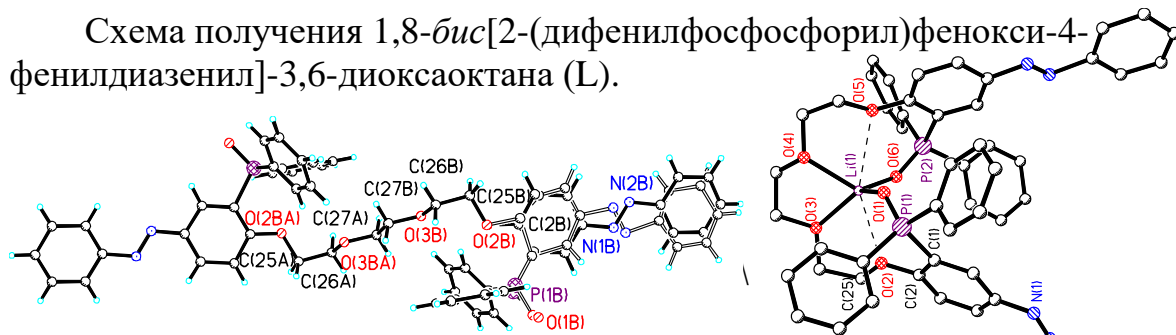


Рис.1.Строение свободного лиганда L(I).

Рис.2.Строение комплекса в структуре L(II).

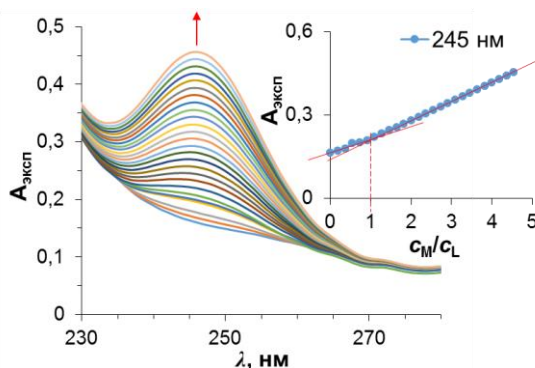
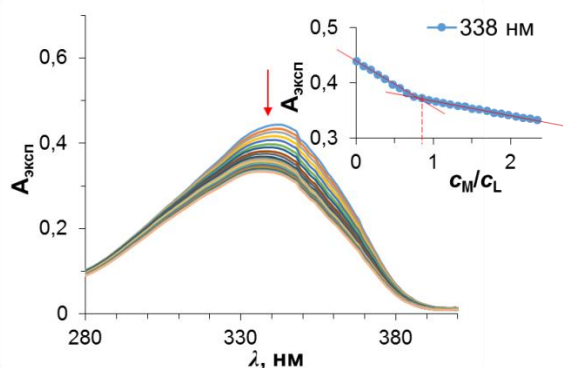


Рис.3. Спектрофотометрическое титрование раствора L в ацетонитриле раствором иодида лития (I) в ацетонитриле: (а) –  $c_L = 1.13 \times 10^{-5}$  моль/л; (б) –  $c_L = 5.70 \times 10^{-6}$  моль/л.

При титровании раствора иодида лития раствором L обнаружен небольшой ионхромный эффект, который наблюдался и при обратном титровании. В результате комплексообразования при добавлении соли в ацетонитриле к L происходит уменьшение интенсивности полосы при 342 нм и небольшой гипсохромный сдвиг её максимума до 338 нм, что, вероятно, связано с перераспределением электронной плотности в молекуле лиганда по сопряжению в сторону P=O групп (рис.3а). На кривой титрования наблюдается излом при соотношении  $c_L:c_M \approx 1$  ( $c_L$  и  $c_M$  – аналитические концентрации реагентов), что указывает на преимущественное образование комплекса состава M:L = 1:1. Результаты обратного титрования (добавление раствора L к раствору иодида лития) также свидетельствуют об образовании комплекса состава M:L = 1:1.

Протестированы ионоселективные свойства полимерных пластифицированных мембран на основе L по отношению к катионам щелочных, щелочноземельных и некоторых переходных металлов.

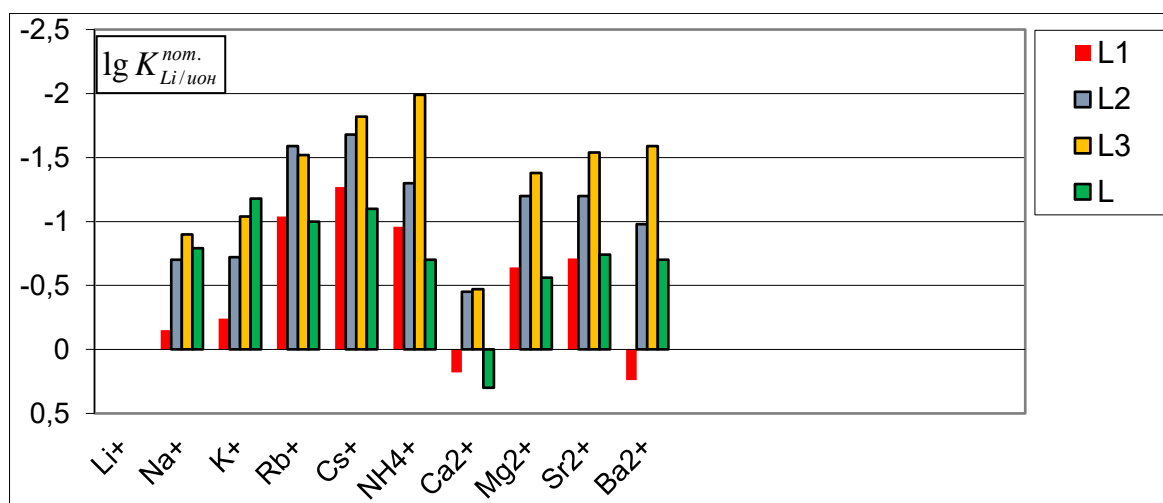


Рис. 4. Коэффициенты потенциометрической селективности ( $K^{пот}$ ) литиевых электродов на основе L и L<sup>1</sup>–L<sup>3</sup> (ДБФ и тетраakis(4-хлорофенил)борат калия – 50%-ное содержание от ЭАК).

Фосфорил-поданд	Li <sup>+</sup> - ИСЭ		
	Линейный диапазон электродной функции, М	Наклон электродной функции, мВ/рLi <sup>+</sup>	Предел обнаружения, М
L <sup>1</sup>	5·10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-1</sup>	55.0	4,1·10 <sup>-4</sup>
L <sup>2</sup>	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-1</sup>	53.0	7,5·10 <sup>-5</sup>
L <sup>3</sup>	10 <sup>-4</sup> –10 <sup>-1</sup>	55.0	4,2·10 <sup>-5</sup>
L	5·10 <sup>-5</sup> –10 <sup>-1</sup>	48.0	1,3·10 <sup>-5</sup>

Таблица 1. Электродные характеристики мембран литийселективных электродов на основе L и L<sup>1</sup>–L<sup>3</sup>, (ДБФ и тетраakis(4-хлорофенил)борат калия - 50%-ное содержание от ЭАК).

Описаны синтез, ИК-, электронные спектры поглощения и ионоселективные свойства нового фосфорилподанда (L) с двумя π-электронными диазофенильными фрагментами, которые являются очень распространенным типом хромофоров и характеризуются полосой поглощения в области УФ/видимого диапазона.

Работа выполнена в рамках государственного задания 2018 года (темы № 0088-2014-0001, №0081-2014-0015, № 0090-2017-0024) и при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 34.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баулин В.Е., Баулин Д.В., Калашиникова И.П. и др. Пат. РФ на изобр. № 2630695. 2017. 12. 09.
2. Баулин В.Е., Коваленко О.В., Туранов А.Н. и др. // Радиохимия 2015. Т. 57. №1. С. 53 [Baulin V.E., Kovalenko O.V., Turanov A.N. et al. // Radiochemistry. 2015. V. 57. №. 1. P. 61. DOI: 10.1134/S1066362215010099].
3. Баулин В.Е., Иванова И.С., Полякова И.Н. и др. // Журн. общ. Химии. 2015. Т. 85. № 4. С. 659 [Baulin V.E., Ivanova I.S., Polyakova I.N. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85 P. 899. DOI: 10.1134/S1070363215040234].

# НАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭКЗОЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ФОСФАЦИКЛОФАНОВЫХ СИСТЕМАХ

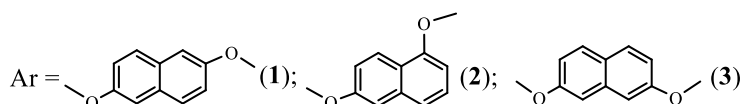
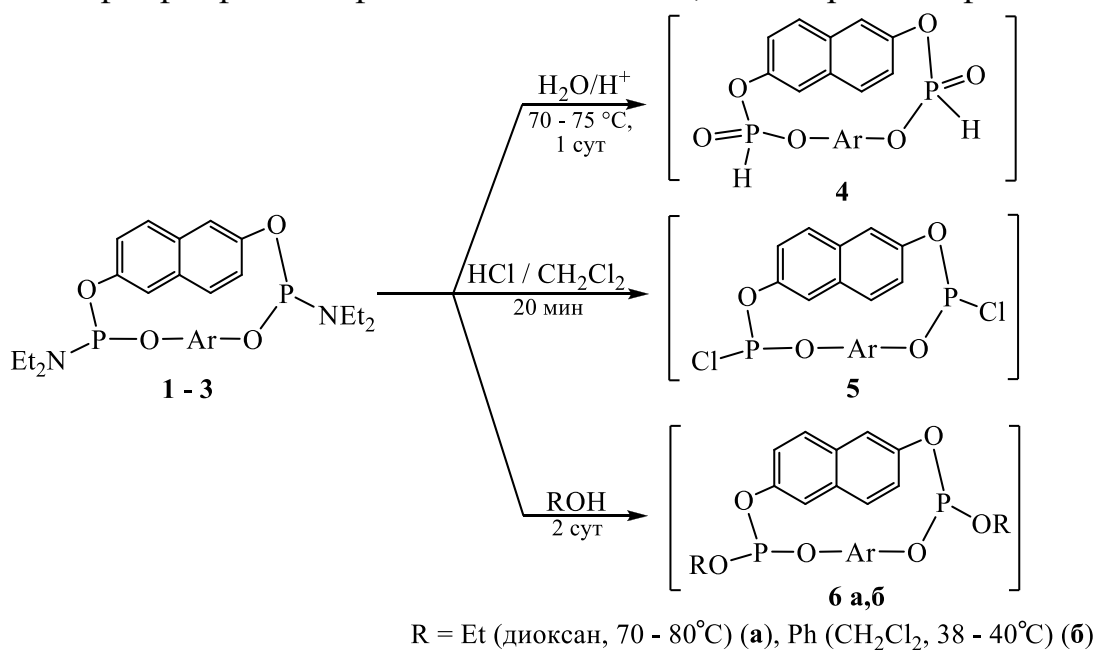
Слитиков П.В.

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,  
105005, Москва, 2-ая Бауманская, д. 5, корп. 1

Расширение круга функционального использования макрогетероциклических систем определяется не в последнюю очередь наличием в их молекулах химически активных экзозаместителей, способных легко вступать в реакции замещения. Благодаря им возможно создание как многофункциональных полимерных систем, так и сложных, в том числе металлокомплексных, супрамолекулярных архитектур.

В случае фосфорсодержащих макрогетероциклов такими активными заместителями могут быть гидрофосфорильные производные, которые широко используются как в синтезе металлокомплексов, так и в тонком органическом синтезе [1,2]. Помимо гидрофосфорильных производных, большое значение имеют также монохлорангидриды фосфористой кислоты, обладающие наибольшей реакционной способностью среди фосфорорганических производных и являющиеся в большинстве случаев исходными соединениями в реакциях замещения [3], а также триэфиры фосфористой кислоты. Последние широко используются при стабилизации фторсодержащих полимеров и пластиков, создании фосфор-углеродных связей [4].

В качестве объектов исследования были выбраны «однородные» и «неоднородные» нафтофосфациклофаны **1–4** на основе 2,6-дигидроксинафталина [5].



По природе фосфорного центра исходные нафтофосфациклофаны **1–4** являются макроциклическими бис(амидофосфитами) и как сообщалось ранее [6], процессы гидролиза и ацидолиза подобных систем не всегда селективны и могут протекать как по P–N, так и по P–O связям. Тем не менее, варьируя параметры проведения процесса есть возможность повысить регеонаправленность замещения.

Контроль за ходом всех процессов осуществлялся методом спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  (табл. 1).

Таблица 1

Значения химических сдвигов ( $\delta_{\text{P}}$ , м.д.) производных **1–6 а,б**

Данные	Исходные вещества			Продукты реакции			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4*</b>	<b>5**</b>	<b>6а*</b>	<b>6б**</b>
$\delta_{\text{P}}$ , м.д.	141.7	140.6; 141.3	141.2	1 ( $^1J_{\text{PH}} = 740 - 766$ Гц)	155	129	128

\* - растворитель 1,4-диоксан; \*\* - растворитель  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

В процессе работы было показано, что независимо от строения исходного нафтофосфациклофана **1–4**, гидрофосфорильные соединения **5** и хлорангидриды **6** оказались устойчивыми только в растворах и легко полимеризовались в процессе выделения с частичным раскрытием циклов.

Триэфиры **7а** с этильными радикалами у атома кислорода быстро подвергались деструкции уже в растворах, тогда как триарилловые эфиры **7б** были достаточно устойчивы. Последние были выделены с невысокими выходами (~8%) методом колоночной хроматографии.

Данный этап исследования химических свойств нафтофосфациклофанов показал, что для них характерны свойства амидодиефиров фосфористой кислоты, однако устойчивость модифицированных циклических систем является крайне низкой. Также было показано, что принципиальной разницы в реакционной способности «однородного» и «неоднородных» нафтофосфациклофанов в исследуемых реакциях не наблюдается.

- [1] Бабин Ю.В., Устынюк Ю.А., Савченко В.Г., Мышакин Е.М., Гавриков А.В. // Вестник Дальневосточного государственного технического университета. 2010. № 1. С. 68–83.
- [2] Дмитриев М.Э., Юркова Л.Л., Лермонтов С.А., Рагулин В.В. // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. Вып. 2. С. 327–329.
- [3] Nifantsev E.E., Grachev M.K., Burmistrov S.Yu. // Chem. Rev. 2000. V. 100. N 10. P. 3755–3799.
- [4] Hudson N.R., Powroznyk L. // ARKIVOC. 2004. ix. P. 19–33.
- [5] Слитиков П.В., Расакина Е.Н., Васянина Л.К., Нифантьев Э.Е. // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6. № 3. С. 170–179.
- [6] Нифантьев Э.Е., Масленникова В.И., Расакина Е.Н. // Журнал общей химии. 1999. Т. 69. Вып. 11. С. 1813–1834.

## Комплексы редкоземельных металлов с тетразамещенными фталоцианинами, содержащими арилокси группы

Тихомирова Т.В., Федотова А.Е., Смирнов А.А., Филиппова А.А., Шапошников Г.П.,  
Вашурин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, Россия

*Синтезированы комплексы редкоземельных металлов с тетразамещенными фталоцианинами, содержащими *n*-фенил- или 2,4,5- трихлорфенокси группы. Обнаружено влияние природы феноксильного заместителя, растворителя и металла-комплексообразователя на состав реакционной массы. Исследованы спектральные свойства синтезированных соединений.*

*Complexes of rare earth metals with tetrasubstituted phthalocyanines containing para-phenyl or 2,4,5-trichlorophenoxy groups were synthesized. The influence of the nature of the phenoxy substituent, the solvent and the metal-complexing agent on the composition of the reaction mass was revealed. The spectral properties of synthesized compounds are investigated.*

Лантаниды, обладая большими радиусами и высокими координационными числами, могут образовывать с фталоцианинами соединения как планарного, так и сэндвичевого строения [1-2]. Они перспективны в качестве люминофоров, газовых сенсоров для экологического контроля, в качестве органических материалов для записывающих слоев оптических дисков.

В связи с этим в настоящем сообщении представлены данные по синтезу металлокомплексов различного строения на основе тетра-4-[*n*-фенилфенокси]- и тетра-4-[(2,4,5-трихлорфенокси)фталоцианинов с эрбием, лютецием и гадолинием.

Синтез металлокомплексов с лантанидами осуществляли либо темплатной конденсацией соответствующих фталонитрилов (**1**, **2**) с солями металлов и ДБУ в кипящем растворителе, либо металлизацией свободных лигандов (**3**, **4**) солями металлов также в кипящем растворителе. Показано, что на условия проведения реакции комплексообразования и на продукты реакции влияет природа арилоксизаместителя, металла-комплексообразователя и растворителя. Так в качестве растворителей были использованы *i*-амиловый спирт и *o*-дихлорбензол. Экспериментально установлено, что в *i*-амиловом спирте в присутствии ДБУ комплексообразование проходит только при использовании в качестве прекурсора 4-[*n*-фенилфенокси]фтalonитрила (**2**) с хлоридом лютеция, образуя смесь продуктов, состоящую из лиганда, моно- и дифталоцианинов. В этих же условиях 4-[*n*-фенилфенокси]фтalonитрил (**2**) с хлоридами эрбия и гадолиния образует исключительно лиганд. Отмечено, что 4-(2,4,5-трихлорфенокси)фтalonитрил (**1**) с хлоридами эрбия и гадолиния при использовании в качестве растворителя более высококипящего *o*-ДХБ в присутствии ДБУ дает преимущественно монокомплекс, тогда как с хлоридом лютеция реакция не идет. Металлирование хлоридом лютеция лигандов (**3**, **4**) в кипящем *o*-ДХБ с ДБУ привело к образованию смеси комплексов в случае трихлорфеноксизамещенных, и монокомплекса для тетра-4-[*n*-фенилфенокси]фталоцианов. Проведение процесса металлизирования без ДБУ оказалось возможным только для тетра-4-[(*n*-фенил)фенокси]фталоцианина с образованием комплекса сэндвичевой структуры.



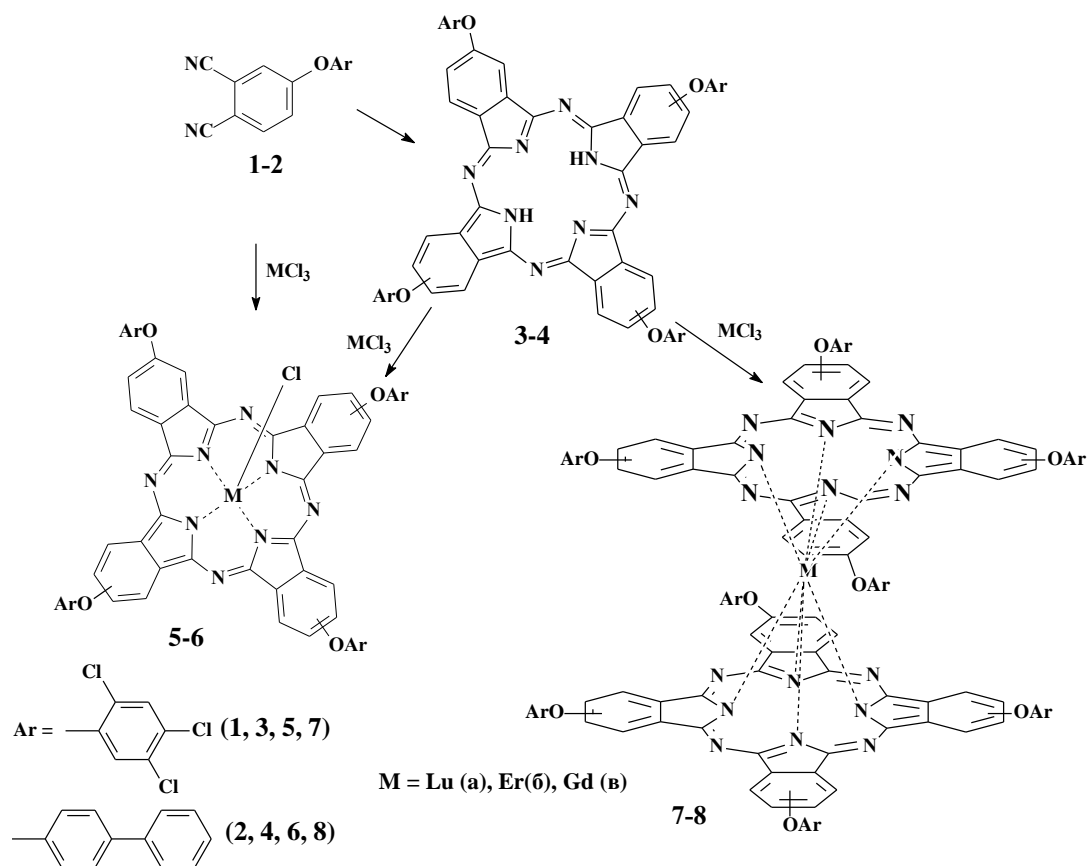


Схема 1

Разделение продуктов реакции проводили колоночной хроматографией, варьируя элюент. Строение всех полученных соединений подтверждали методами MALDI-TOF-спектрометрией, ИК и электронной спектроскопией. Изучены спектральные свойства синтезированных фталоцианинов в органических растворителях.

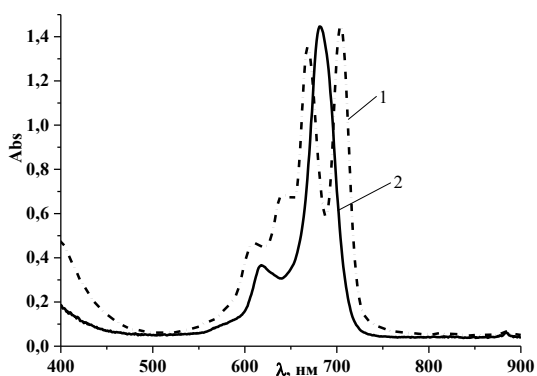


Рис. 1. ЭСП в хлороформе:  
1 – соединение (4), 2 – соединение (66)

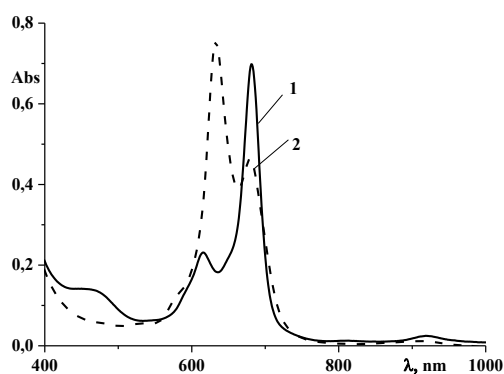


Рис. 2. ЭСП соединение **86**:  
1 - в хлороформе; 2 – ДМФА

Спектральные кривые свободных лигандов (3, 4) в хлороформе и ДМФА характеризуются наличием дуплета в длинноволновой области, что является характерным для безметалльных соединений. Переход от безметалльного фталоцианина (3, 4) к его металлокомплексам (5, 6) сопровождается повышением молекулярной симметрии с  $D_{2h}$  до  $D_{4h}$ , в результате чего в электронном спектре поглощения две составляющие полосы Q сливаются в одну (рис. 1). Природа металла-комплексобразователя практически не оказывает влияние на положение полос поглощения в ЭСП. При смене хлороформа на ДМФА наблюдается гипсохромный сдвиг полос поглощения. Отмечен bathochromный сдвиг полос поглощения тетра-4-[(n-

фенил)феноксифталоцианинов относительно трихлорфеноксизамещенных в не зависимости от природы растворителя.

Характер электронных спектров поглощения двухпалубных комплексов (7-8) в хлороформе спектр поглощения соединения схож со спектром однопалубных комплексов (5-6), наблюдается лишь незначительное (5-10 нм) гипсохромное смещение максимума  $Q$  - полосы. Кроме того, в области 450 – 500 нм в спектре появляется широкая полоса низкой интенсивности, характерная для нейтрально-радикальных «зеленых» форм сэндвичевых комплексов лантанидов (рис. 2). В области 915-930 нм зафиксировано также поглощение в ближней ИК-области, которое зависит как от природы заместителя, так и от ионного радиуса металла. Отмечено bathochromное смещение полос поглощения в зависимости от природы металла- комплексообразователя в следующем ряду Lu→Er→Gd. При замене хлороформа на ДМФА электронный спектр поглощения комплексов изменяется. В длинноволновой области он трансформируется в двухполосый, с максимумами, причем более интенсивной становится коротковолновая компонента, а широкая полоса в области 450 – 500 нм исчезает, интенсивность поглощения в ближней ИК области уменьшается (рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 17-73-20017.

#### Литература

1. Smola S.S., Snurnikova O.V., Fadeyev E.N., Sinelshchikova A.A., Gorbunova Y.G., Lapkina L.A., Tsivadze A.Yu., Rusakova N.V. *Macroheterocycles*. 2012, T.5, C. 343-349.
2. Пушкарев В.Е., Бреусова М.О., Шулишов Е.В., Томилова Ю.В. Изв. Акад. наук. Сер. хим., 2005, № 9. С. 2024.

## Влияние архитектуры флуорофорного бислоя на эффективность безызлучательного переноса энергии между его компонентами

Шепелева И.И.<sup>1,2</sup>, Шокуров А.В.<sup>2</sup>, Коновалова Н.В.<sup>1</sup>, Панченко П.А.<sup>3</sup>, Арсланов В.В.<sup>2</sup>, Селектор С.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Российский Технологический Университет, ИТХТ, г. Москва, проспект Вернадского, 86

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, к. 4; [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)

<sup>3</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

### Аннотация

*В работе показано, что изменение архитектуры планарных супрамолекулярных систем на основе донорно-акцепторных компонентов различной природы позволяет управлять эффективностью процесса безызлучательного переноса энергии в них. Причём установлено, что максимальное сближение компонентов донорно-акцепторной пары не приводит к повышению этой эффективности.*

### Abstract

*It is shown that a change in the architecture of planar supramolecular systems based on donor-acceptor components of various nature makes it possible to control the efficiency of the process of nonradiative energy transfer in them. Moreover, it was established that the maximum rapprochement of the components of the donor-acceptor couple does not lead to an increase in this efficiency.*

Явление безызлучательного резонансного переноса энергии электронного возбуждения уже на протяжении 60 лет привлекает внимание исследователей. Данный процесс распространен в природе - он осуществляется при передаче энергии солнечного излучения от вспомогательных пигментов к реакционному центру при фотосинтезе [1]. Поэтому, в первую очередь, он нашел применение в искусственных системах преобразования энергии солнечного излучения. Помимо этого, явление переноса энергии стало мощным инструментом в биомедицинской диагностике, в фотодинамической терапии, в изучении кинетики биохимических реакций, в разработке химических и биологических сенсоров и датчиков [2]. Поэтому изучение механизмов процессов переноса и преобразования энергии света в системах с различной размерностью и различной степенью организации: в растворах, неорганизованных тонких пленках, одно- и многослойных упорядоченных планарных системах, представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения [3-8].

Однако в настоящее время в литературе хорошо описаны процессы переноса энергии в растворах [7-8] или в системах, где вещества связаны между собой ковалентно [3-6]. Процессы же безызлучательного резонансного переноса энергии в высокоорганизованных планарных системах для соединений, не связанных между собой ковалентно, остаются малоизученными.

В связи с этим, данная работа посвящена исследованию влияния архитектуры флуорофорного бислоя на эффективность безызлучательного переноса между его химически несвязанными компонентами.

В качестве донора энергии в работе было выбрано производное нафталимида (Д), а в качестве акцептора энергии – производное тетрафенилпорфирина (А) (Рис. 1). Такой выбор был обусловлен хорошим перекрытием спектров флуоресценции Д и спектров поглощения А, что необходимо для эффективного протекания безызлучательного переноса энергии, а

также способностью данных соединений к формированию высокоорганизованных ультратонких плёнок.

Для получения планарных бислоев выбранных соединений с различной архитектурой в работе был применен метод Ленгмюра-Блоджетт-Шеффера. С его помощью на поверхности кварца были сформированы ультратонкие пленки, схематически представленные на Рис. 1.

Основным различием в организации данных систем является взаимное расположение донорного и акцепторного флуорофора в плёнках. Так, в конфигурации I (Рис. 1, I), первый слой соединения Д наносился на гидрофобную подложку методом Ленгмюра-Шеффера (горизонтальный перенос), а слой А переносился поверх него. Такая архитектура плёнки обеспечивает максимальное сближение флуорофорных фрагментов Д и А.

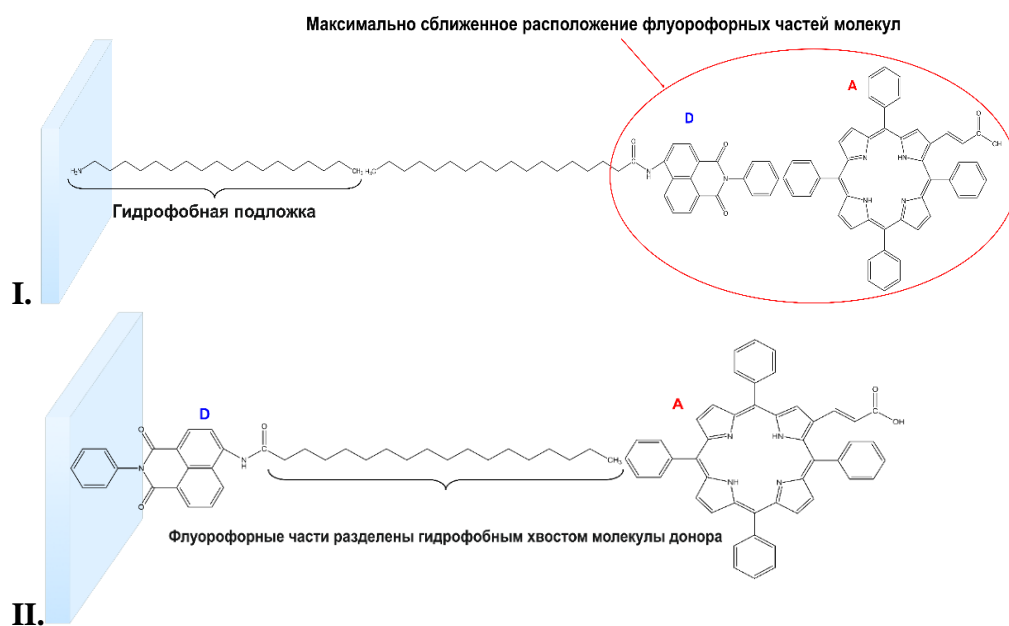


Рис. 1. Схематическое изображение архитектур исследуемых фотоактивных бислоев, а также структурные формулы исследуемых флуорофоров – компонент донорно-акцепторной пары.

В конфигурации II (Рис. 1, II) первый слой Д наносился методом Ленгмюра-Блоджетт (вертикальный перенос) на гидрофильную подложку и затем покрывался слоем А. Такой подход приводит к пространственному разделению донорно-акцепторной пары на длину алкильного гидрофобного хвоста – около 1,5 нм.

Фотофизические свойства систем с архитектурой I и II заметно различаются. Несмотря на идентичные параметры флуоресценции, наблюдаемой при облучении систем и в полосу поглощения Д, и в полосу поглощения А, спектры возбуждения флуоресценции (Рис. 2, а) имеют ряд существенных различий. Самым явным из них является нехарактерная, уширенная в красную сторону спектра, форма пика возбуждения А в системе с конфигурацией II (Рис. 2, а - II). Скорее всего такое поведение связано с образованием агрегатов порфириновых молекул на поверхности подложки, модифицированной слоем Д. Однако эта агрегация не препятствует безызлучательному переносу энергии в системе.

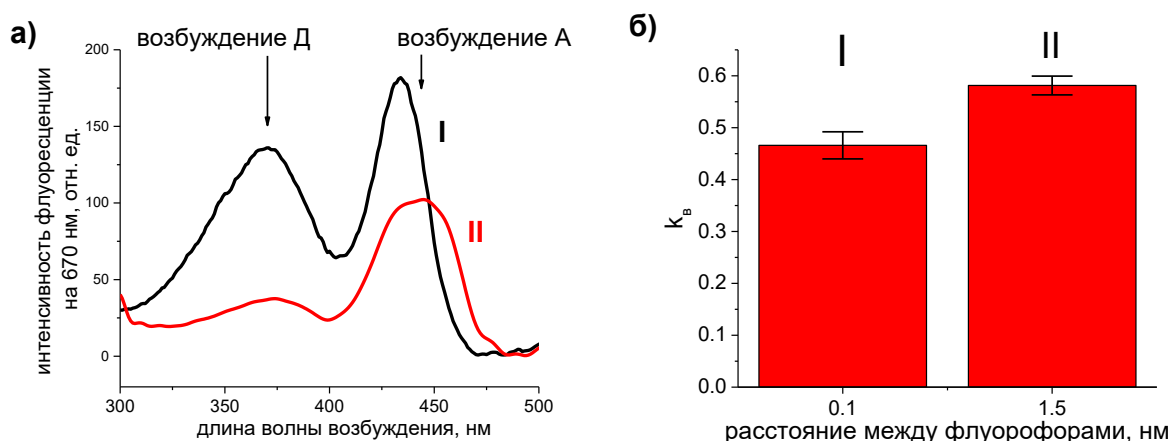


Рис. 2. Спектры возбуждения (а) и колончатая гистограмма, показывающая коэффициент резонансного возбуждения (б) для систем с различной архитектурой.

Для оценки эффективности переноса энергии в каждой из описанных выше систем был введен коэффициент резонансного возбуждения систем  $k_B$ :

$$k_B = I_{370}/I_{430},$$

где  $I_{370}$  — площадь под пиком Д спектра возбуждения (максимум около  $\lambda=370$  нм),  $I_{430}$  — площадь под пиком А спектра возбуждения (максимум  $\lambda=430-450$  нм).

Данное соотношение позволяет оценить насколько процесс безызлучательного переноса энергии с донора Д на акцептор А эффективен по сравнению с прямым возбуждением акцептора А по его собственной полосе поглощения. Численные значения для данного коэффициента для системы с конфигурацией I составляют  $0,465 \pm 0,026$ , а для II —  $0,581 \pm 0,018$ , т.е. во втором случае эффективность переноса на ~25% выше, чем в I (Рис. 2 б).

Этот факт представляет, как практический, так и научный интерес, так как противоречит общепринятой теории Фёрстера о резонансном безызлучательном переносе энергии, согласно которой увеличение расстояния между компонентами донорно-акцепторной пары должно приводить к значительному уменьшению эффективности этого процесса. Такое аномальное поведение высокоорганизованных планарных систем требует дальнейшего изучения и теоретического обоснования.

Таким образом, в работе показано, что изменение архитектуры планарных супрамолекулярных систем на основе донорно-акцепторных компонентов различной природы позволяет управлять эффективностью процесса безызлучательного переноса энергии в них. Причём установлено, что максимальное сближение компонентов донорно-акцепторной пары не приводит к повышению этой эффективности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-03-00538\_a.

1. Рубин А. Б. Биофизика: В 2-х кн.: Учеб. для биол. спец. вузов. Кн. 1. Теоретическая биофизика. – М.: Высш. шк., 1987.–319 с.
2. Lakowicz J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. – Springer, 2006. – 954 p.
3. V. Z. Paschenko, N. V. Konovalova, A. L. Bagdashkin, V. V. Gorokhov, V. B. Tusov, V. I. Yuzhakov. Excitation Energy Transfer in Covalently Bonded Porphyrin Heterodimers // Optics and Spectroscopy, 2012, Vol. 112, No. 4, pp. 519–527
4. A. S. Alekseev, N. V. Tkachenko, A. V. Efimov, H. Lemmetyinen. Photoinduced Vectorial Electron Transfer in Multilayered Langmuir–Blodgett Films of Porphyrin and Phtalocyanine Derivatives // Russian Journal of Physical Chemistry A, Vol. 84, No. 7, 2010- pp. 1230–1241

5. Lovell, J. F., Chan, M. W., Qi, Q., Chen, J., & Zheng, G. (2011). Porphyrin FRET acceptors for apoptosis induction and monitoring. *Journal of the American Chemical Society*, 133(46), 18580–18582.
6. Zaragoza-Galán, G., Fowler, M., Rein, R., Solladié, N., Duhamel, J., & Rivera, E. (2014). Fluorescence resonance energy transfer in partially and fully labeled pyrene dendronized porphyrins studied with model free analysis. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(16), 8280–8294.
7. Shah, S., Gryczynski, Z., Chib, R., Fudala, R., Baxi, A., Borejdo, J., Synak, A., Gryczynski, I. (2016). Demonstration of FRET in solutions. *Methods and Applications in Fluorescence*, 4(1), 15001. pp. 1-9
8. Pispisa, B., Palleschi, A., Mazzuca, C., Stella, L., Valeri, A., Venanzi, M., Formaggio, F., Toniolo, C., Broxterman, Q. B. (2002). The Versatility of Combining FRET Measurements and Molecular Mechanics Results for Determining the Structural Features of Ordered Peptides in Solution. In *Journal of Fluorescence* (Vol. 12, pp. 213–217).

## ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ДИФИЛЬНОГО СПИРОПИРАНА В РАСТВОРАХ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА

Ивахненко Д.А.<sup>1</sup>, Ивахненко А.А.<sup>1</sup>, Зайченко Н.Л.<sup>2</sup>, Любимов А.В.<sup>2</sup>, Любимова Г.В.<sup>2</sup>, Коряко Н.Е.<sup>3,4</sup>, Арсланов В.В.<sup>4</sup>, Райтман О.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., 9

<sup>2</sup> ИХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

<sup>3</sup> РУДН, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

<sup>4</sup> ИФХЭ РАН, 119071, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)

Развитие химии фотохромных соединений в настоящее время является актуальной задачей<sup>1</sup>, вследствие широких перспектив использования таких систем в молекулярной электронике, фотонике, устройствах оптической памяти и т.д. Spiropyrans and their derivatives belong to one of the most perspective and widely studied classes of photochromes, capable of forming a colored open form under the action of activating radiation, the stability of which depends on the photoresponsiveness and other working characteristics of the system<sup>2</sup>. К преимуществам этих соединений следует отнести высокие величины коэффициентов двухфотонного поглощения, высокую светочувствительность, возможность управления фотокинетическими характеристиками, а также относительную простоту синтеза и модификации. В то же время для обеспечения возможности использования фотоактивных соединений в качестве рабочих элементов наноразмерных устройств необходимо осуществить сборку и закрепление молекул на поверхности твердых подложек. Метод монослоев Ленгмюра и техника Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) обеспечивают возможность сборки многослойных планарных структур с управляемыми толщиной пленки и ориентацией молекул в слоях<sup>3,4</sup>. Способность управлять свойствами пленок ЛБ с помощью внешних воздействий является одним из ключевых моментов при разработке молекулярных машин и механизмов, сенсоров, ультратонкой оптоэлектроники и т.д. В этом контексте, благодаря активному развитию ультратонких оптоэлектронных устройств, значительное внимание уделяется изучению свойств монослоев из фотохромных соединений<sup>5</sup>. Так основные усилия в исследованиях монослоев из спиropиранов направлены на установление связи между структурной организацией таких систем и эффективностью фотохимических реакций в них. Spiropyrans possess a narrow absorption band, high thermal stability, and exhibit photochromism in solutions and polymeric matrices<sup>1,6,7</sup>. Однако свойства данных соединений на поверхности раздела фаз практически не изучены.

В связи с этим в настоящей работе по известной методике<sup>8</sup> синтезировано дифильное производное нитроспиropирана 1'3'-дигидро-1'-гексадецил-3'3'-диметил-6-нитроспиropo[2H-бензопиран-2,2'-(2H)индол] (СП1) и исследованы его фотохромные свойства в растворе ацетонитрила и на границе раздела фаз. Химическая формула СП1 и его обратимый переход при облучении УФ-светом

с длиной волны 365 нм из основного состояния в окрашенную мероцианиновую форму представлены на рисунке 1.

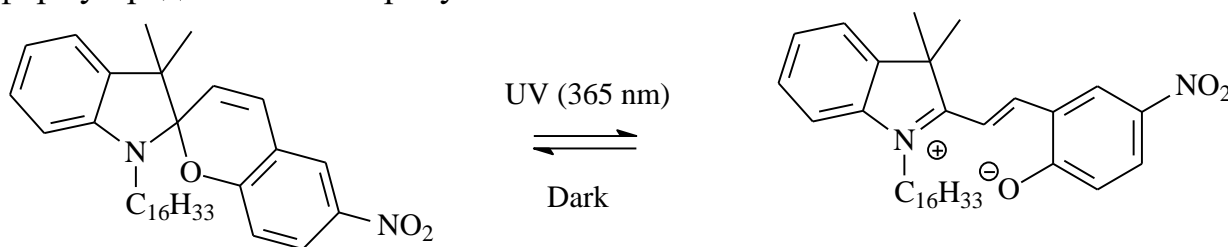


Рис. 1. Химическая формула и фотохромные преобразования SP.

При облучении раствора спиропирана в ацетонитриле УФ-светом ( $\lambda=365$  нм) в спектре поглощения появляется новая полоса в области 560 нм, характерная для мероцианиновой формы этого соединения (рис.2).

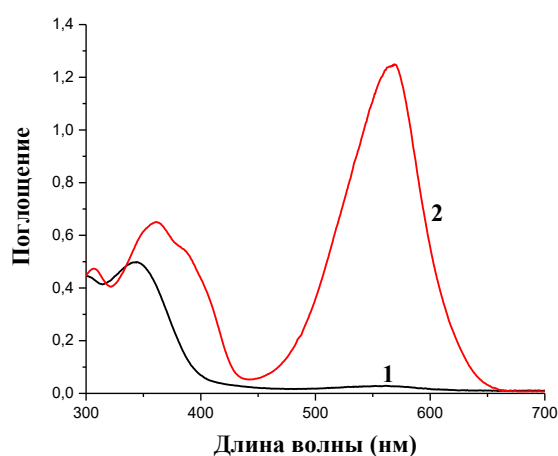


Рис.2. Спектр поглощения  $1 \times 10^{-4}$ М раствора СП1 в ацетонитриле (1) без УФ-облучения и (2) при облучении УФ-светом с длиной волны 365 нм.

Моделирование структуры молекулы в программе HyperChem для стандартных длин связей и углов между атомами показало, что в закрытой форме бензопирановая и индолиновая часть молекулы расположены во взаимоперпендикулярных плоскостях, в то время как раскрытие цикла приводит к повороту индолиновой части молекулы вокруг связи C=C, в результате чего мероцианиновая форма спиропирана становится плоской. Это приводит к тому, что «головная» часть этого соединения становится планарной, а площадь, занимаемая этой молекулой на плоскости, увеличивается. Подобные свойства СП1 могут быть использованы для управления структурой монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт, переключения между различными фазовыми состояниями пленок на поверхности водных субфаз, управления комплексообразованием этого соединения и т.д.

В связи с этим следующим этапом работы стало изучение способности дифильного спиропирана формировать монослои на поверхности водной субфазы и исследование фотохромных свойств полученных монослоев. Установлено, что СП1 в спироформе не образует устойчивых монослоев на водной субфазе, в то время как мероцианиновая форма этого соединения полностью



растекается по поверхности воды и формирует истинный монослой (рис.3а). Кроме того, показано, что при переходе из растворенного состояния в планарное у изучаемого вещества резко возрастает склонность к агрегированию, что подтверждается появлением и ростом полосы поглощения в области 640 нм (рис. 3б).

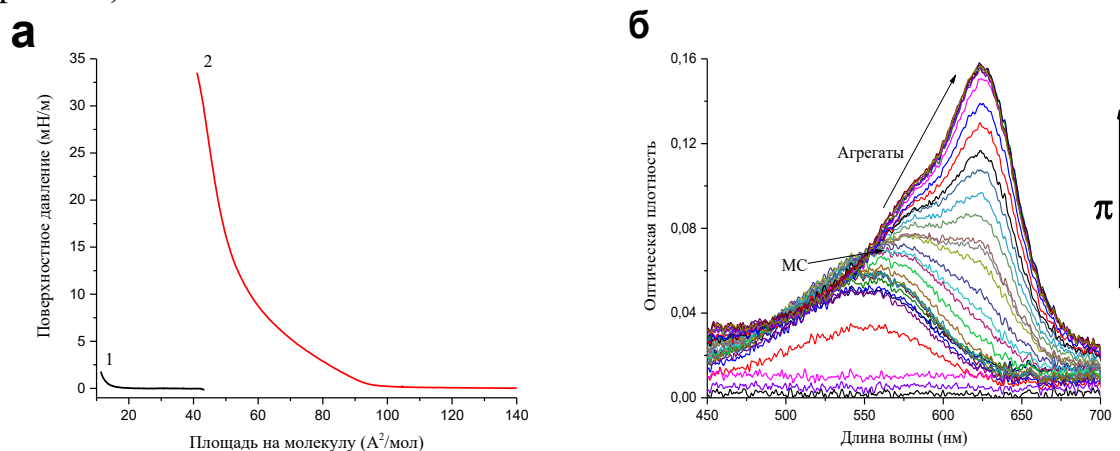


Рисунок 3. а) изотермы сжатия спиропирана SP1 в темноте (1) и при УФ - облучении (2). б) Спектры поглощения монослоев чистого SP1 при облучении УФ-светом при различных давлениях.

Формирование смешанного монослоя из молекул СП1 и цетилового спирта позволяет понизить степень агрегации в монослое и добиться полного растекания спиропирана по поверхности воды с одновременным сохранением фотохромных свойств вещества в планарном состоянии. Таким образом доказано, что при переходе в планарное состояние спиропиран сохраняет свои фотохромные свойства, что открывает широкие перспективы использования соединений данного класса в качестве рабочих элементов молекулярных механизмов.

- (1) Minkin, V. I. Light-Controlled Molecular Switches Based on Bistable Spirocyclic Organic and Coordination Compounds. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, 82, 1–26.
- (2) Klajn, R. Spiropyran-Based Dynamic Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 148–184.
- (3) Hussain, S.-A.; Bhattacharjee, D. Langmuir-Blodgett Films a Unique Tool for Molecular Electronics. *Mod. Phys. Lett. B* **2009**, 23, 3437–3451.
- (4) Selector, S.; Fedorova, O.; Lukovskaya, E.; Anisimov, A.; Fedorov, Y.; Tarasova, N.; Raitman, O.; Fages, F.; Arslanov, V. Supramolecular Control of Photochemical and Electrochemical Properties of Two Oligothiophene Derivatives at the Air/Water Interface. *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 1482–1490.
- (5) Tachibana, H.; Yamanaka, Y.; Matsumoto, M. Surface and Photochemical Properties of Langmuir Monolayer and Langmuir–Blodgett Films of a Spiropyran Derivative. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 938–942.
- (6) Qin, M.; Huang, Y.; Li, F.; Song, Y. Photochromic Sensors: A Versatile Approach for Recognition and Discrimination. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 9265–9275.
- (7) Ando, E.; Miyazaki, J.; Morimoto, K.; Nakahara, H.; Fukuda, K. J-Aggregation of Photochromic Spiropyran in Langmuir-Blodgett Films. *Thin Solid Films* **1985**, 133, 21–28.
- (8) Gruda, I.; Leblanc, R. M. Synthesis of Some Long-Chain Spiropyranindolines'. *Can. J. Chem.* **1976**, 1–5.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131\_a

# **АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ**

Cohen-Bouhacina T.	45	Койфман О.И.	35
Gorbunova Yu.	25	Коновалова Н.В.	59
Grauby-Heuwang Ch.	45	Королева Е.О.	19
Кnyuksho V.N.	29, 31	Коряко Н.Е.	63
Martynov A.	25	Кудаярова Т.В.	35, 38
Oksanen J.	29	Кудинова Д.С.	40
Semeikin A.S.	31	Леонова Л.А.	12
Tsivadze A.	25	Лобова Н.А.	9
Zenkevich E.	25, 29, 31	Любимов А.В.	63
Zenkevich T.V.	29	Любимова Г.В.	63
Авакян В.Г.	3, 9	Майзлиш В.Е.	33
Александрова А.В.	6	Мартынов А.Г.	40, 48
Арсланов В.В.6, 19, 21, 40, 45, 59, 63		Мауринг К.	23
Атабекян Л.С.	9	Мостовая О.А.	42
Баулин В.Е.	51	Мочалина К.Е.	38
Бессмертных-Лемен А.Г.	19, 21	Назаров В.Б.	3
Бойцова Е.Л.	12	Новак Д.Н.	45
Вавилова А.А.	42	Ососкова Е.А.	40
Вашурин А.С.	14, 33, 56	Падня П.Л.	42
Вашурина А.В.	14	Панченко П.А.	59
Ведерников А.И.	9	Петлина А.И.	33
Волошин Я.З.	17	Питева Ю.А.	38
Горбачук В.В.	42	Половкова М.А.	48
Горбунова Ю.Г.	40, 48	Пятова Е.Н.	51
Грин М.А.	45	Райтман О.А.	21, 45, 63
Громов С.П.	9	Рогачева Ю.И.	51
Данилова Е.А.	35	Сафонова Е.А.	48
Дудкин С.В.	17	Селектор С.Л.	6, 40, 45, 59
Ерзунов Д.А.	14	Слитиков П.В.	54
Ермакова Е.В.	19, 21	Смирнов А.А.	56
Зайченко Н.Л.	63	Стойков И.И.	42
Зенькевич Т.В.	27	Титов С.В.	3
Зенькевич Э.И.	23, 27	Тихомирова Т.В.	14, 33, 56
Знойко С.А.	14, 33	Федотова А.Е.	56
Иванова И.С.	51	Филиппова А.А.	14, 33, 56
Ивахненко А.А.	63	Цебрикова Г.С.	51
Ивахненко Д.А.	63	Цивадзе А.Ю.	40, 48, 51
Калинина М.А.	21	Чибисов А.К.	9
Каналош А.А.	33	Шапошников Г.П.	33, 56
Кернер А.А.	14	Шепелева И.И.	59
Кикас Я.	23	Шокуров А.В.	6, 40, 45, 59



VII Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. 10 – 14 сентября 2018 г. Туапсе. 69 с.

Сборник статей

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук, 2018

Дизайн и компьютерная верстка  
Райтман О.А., Хасбиуллин Р.Р.