

14. Weiss M.J., Wong J.R., Ha C.S., Bleday R., Salem R.R., Steele G.D. Jr., Chen L.B. Dequalinium, a topical antimicrobial agent, displays anticarcinoma activity based on selective mitochondrial accumulation. *Proc. Natl. Acad. Sci USA*, 1987, vol. 84, no. 15, pp. 5444-5448.

15. Ajao C., Andersson M.A., Teplova V.V., Nagy S., Gahmberg C.G., Andersson L.C., Hautaniemi M., Kakasi B., Roivainen M., Salkinoja-Salonen M. Mitochondrial toxicity of triclosan on mammalian cells. *Toxicology Report*, 2015, vol. 2, pp. 624-637.

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА В ПЛЕНКАХ

Клименко И.В.¹, Лобанов А.В.²

¹ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

ул. Косыгина, 4, г. Москва, 119334, РФ

e-mail: inna@deom.chph.ras.ru

²ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

ул. Косыгина, 4, г. Москва, 119334, РФ

e-mail: avlobanov@mail.ru

Аннотация. С целью разработки и изучения агрегированных форм порфиринов в стабилизированном состоянии исследованы оптические свойства (оптическое поглощение и флуоресценция) пленок мономера и H- и J-агрегатов 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, а также их вольтамперные характеристики. Получены различные спектральные и электрические характеристики тетрафенилпорфирина с разным типом агрегации. По своим характеристикам J-агрегаты близки к мономеру тетрафенилпорфирина. Для пленок с J-агрегатами зарегистрированы флуоресценция и электрический отклик, которые не наблюдаются в случае пленок с H-агрегатами. Эти данные, а также наличие поглощения в красной области спектра делают J-агрегаты тетрафенилпорфирина перспективными материалами при создании пленочных систем для фотовольтаики, фотокатализа и фотодинамических процессов. Возможность изменять состав таких пленок позволяет получать тонкие пленки органических материалов с заранее заданными свойствами и широким спектром возможностей.

Ключевые слова: тетрафенилпорфирин, мономер, H-агрегаты, J-агрегаты, спектральные характеристики, оптическое поглощение, флуоресценция, вольтамперные характеристики.

INVESTIGATION OF TETRAPHENYLPORPHYRIN AGGREGATION STATES IN FILMS

Klimenko I.V.¹, Lobanov A.V.²

¹N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences,

Kosygin str, 4, 119334 Moscow, 119334 Russia

e-mail: inna@deom.chph.ras.ru

²Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences,

Kosygin str, 4, 119334 Moscow, 119334 Russia

e-mail: avlobanov@mail.ru

Abstract. For the purpose of development and studying of the porphyrines aggregated forms in the stabilized state optical properties (optical absorption and fluorescence) of the films of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin monomer and H- and J-aggregates and also their current voltage characteristics are investigated. Various spectral and electric characteristics of tetraphenylporphyrin with different type of aggregation are received. According to their characteristics J- aggregates are close to monomer of tetraphenylporphyrin. For the films with J-aggregates fluorescence and an electric response which aren't observed in the case of films with H-aggregates are registered. These data and also the existence of absorption in red region of spectrum do J- aggregates of tetraphenylporphyrin perspective materials during creation of film systems for photovoltaics, photocatalysis and photodynamic processes. An opportunity to change structure of such films allows receiving thin films of organic materials with predetermined properties and a wide range of possibilities.

Key words: tetraphenylporphyrin, monomer, H-aggregates, J-aggregates spectral characteristics, optical absorption, fluorescence. current voltage characteristics.

Последние достижения супрамолекулярной химии порфиринов в области процессов самосборки и образования агрегатов привлекают все большее внимание исследователей в связи с перспективами использования новых систем в качестве функциональных материалов с ценными электронно-оптическими свойствами в молекулярных и других устройствах. Порфириновые молекулы, благодаря своей «жесткой» структуре, являются перспективными объектами при создании супрамолекул в качестве основных структурных единиц [1]. Самосборка порфиринов происходит за счет межмолекулярных взаимодействий, таких как силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи или (π - π)-стэкинг [2], в дальнейшем приводящих к образованию агрегатов. Расширенная сопряженная π -система порфиринов позволяет использовать спектральные методы для получения полезной информации о межмолекулярных взаимодействиях [1] и понимания процессов агрегации. Однако недостаточность информации о фотофизических свойствах порфириновых комплексов и агрегатов ТФП в тонких пленках ограничивает их широкое использование [3].

5,10,15,20-Тетрафенилпорфирина (ТФП) является аналогом природных порфиринов и используется как модельное соединение при исследовании биохимических и физико-химических свойств порфиринов. Его спектр поглощения характеризуется наличием интенсивной полосы с максимумом в области 419 нм (полоса Soret) и четырех слабых полос с максимумами при 515, 550, 593, 649 нм (Q-полосы) [4]. ТФП, как и большинство порфиринов, способен самопроизвольно образовывать агрегаты H-типа и при специфических условиях J-агрегаты. В разбавленном растворе присутствует мономерная форма красителя, при увеличении его концентрации образуются H-агрегаты. J-агрегаты порфиринов сформированы мономерными молекулами красителя, расположенными в одной плоскости с углом сдвига не более 30° (edge-to-edge), и представляют собой упорядоченные супрамолекулярные структуры, которые формируются в полярных средах при достижении некоей критической концентрации мономера. Они обладают уникальными фотофизическими свойствами (например, узкая полоса поглощения, высокий коэффициент экстинкции). Полоса поглощения J-агрегатов bathochromно смещена относительно полосы поглощения мономера. Известно, что фотофизические свойства J-агрегатов зависят от их размеров, то есть количества мономерных звеньев, когерентно связанных между собой [5,6]. Обычно супрамолекулярные структуры с J-агрегатами являются низкоразмерными. Однако уже наличие 3-4 молекул мономера является достаточным для формирования экситонного состояния в агрегате [4,7]. Системы с J-агрегатами обладают хорошей флуоресценцией и сильной вязкостью растворов. H-агрегаты, в свою очередь, не флуоресцируют и представляют собой супрамолекулярные соединения, в которых молекулы расположены параллельно друг другу (face-to-face). Образование H-агрегатов сопровождается гипсохромным смещением полосы поглощения, ее уширением в длинноволновой области спектра, а также уменьшением интенсивности поглощения [8-10].

Исследование морфологии агрегированных состояний и мономеров, их взаимосвязи с оптоэлектронным поведением всей супрамолекулярной структуры позволяет объяснить электронные свойства системы с позиций надмолекулярного строения агрегата. Поэтому экспериментальные исследования структур такого типа имеют большое значение. Для практического использования агрегированных форм порфиринов необходима разработка материалов, в которых эти формы могут быть стабилизированы. Пленочные композиты представляют наибольший интерес в этом направлении, поскольку такие системы позволяют контролировать свойства порфириновых ансамблей различными физико-химическими методами, прежде всего спектральными. Пленки могут быть довольно легко нанесены на поверхности электродов, проводящих стекол и т.п.

Материалы и методы исследования.

В данной работе исследованы оптические свойства (поглощение и флуоресценция) пленок мономера и агрегатов ТФП, а также их вольтамперные характеристики. 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин известен как один из наиболее эффективных и доступных фотосенсибилизаторов генерации синглетного кислорода (см. рис. 1). Это органическое соединение с высокой электропроводностью в твердом состоянии. Растворы для приготовления пленок получали при растворении поливинилпирролидона и ТФП в водном ацетоне, регулируя агрегационное состояние ТФП добавками KCl и HCl по методикам, описанным в [11,12]. Для приготовления пленок ТФП проводили испарение растворов над кварцевыми пластинами при комнатной температуре.

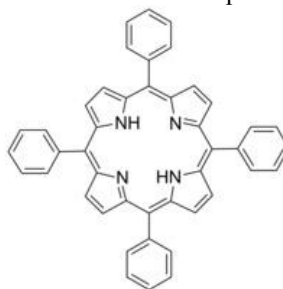


Рисунок 1 – Структурная формула ТФП

Электрические измерения были проведены двухзондовым методом в криостате фирмы Leybold с помощью автоматизированной лабораторной установки на базе цифрового электромметра SMU 237 фирмы Keithley. Толщина пленок составляла ~40 мкм для электрических и оптических измерений.

Спектры оптического поглощения (200-900 нм) регистрировали с помощью UV-VIS спектрофотометра TU-1901 фирмы "Beijing Purkinje General Instrument Co, Ltd". Анализ плохо разрешенных спектров поглощения проводили на основе разложения его на гауссовы составляющие. Регистрация спектров флуоресценции в области 550-800 нм проводили с использованием спектрофлуориметра «Флюорат-02 Панорама» фирмы «Люмэкс». Длина волны возбуждения составляла 420 нм. Все измерения проводили при 20 °С на кварцевых подложках. Результаты измерений усреднены в серии из трех образцов для каждой структурной единицы.

Результаты и обсуждение.

На рисунке 2 представлены спектры оптического поглощения мономера, H- и J-агрегатов 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина. На всех представленных спектрах в области полосы Soret можно наблюдать характерный экситонный пик, ярко выраженный для мономера ($\lambda_{max}=424$ нм) и менее выраженные для J- и H-агрегатов с максимумами при 491 и 418 нм, соответственно, а также четыре Q-полосы в красной области спектра с явно выраженными пиками в случае мономера и менее выраженными в случае системы с H-агрегатами. Что касается системы с J-агрегатами, наблюдается плато в интервале длин волн 510-660 нм и явно

выраженный пик Q-полосы при 710 нм. Максимумы интенсивностей полос S_{0e} для разных агрегационных состояний находятся в ряду $I_m > I_j > I_n$. Для спектра поглощения системы с H-агрегатами характерно гипсохромное смещение полосы поглощения по отношению к спектру поглощения мономера ТФП, в то время как для системы с J-агрегатами – батохромное смещение, что совпадает с общепринятыми характеристиками спектров поглощения агрегационных состояний ТФП. Кроме того, помимо батохромного сдвига максимумов поглощения, пленки J-агрегатов ТФП показывают уменьшение полуширины полосы S_{0e} , вероятно, за счет обменного сужения, что свидетельствует о повышении степени когерентности возбужденного состояния.

Для систем с H-агрегатами наблюдается также расщепление пика в области полосы S_{0e} с формой гауссового распределения, что вероятно связано возможностью взаимодействия с сольватной оболочкой. При увеличении концентрации ТФП и образовании J-агрегатов вероятность такого взаимодействия уменьшается, и полоса S_{0e} для J-агрегатов ТФП близка к полосе S_{0e} для мономера ТФП.

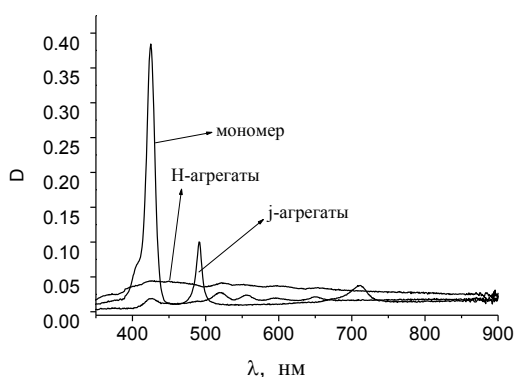


Рисунок 2 – Спектры оптического поглощения пленок ТФП в различных агрегационных состояниях

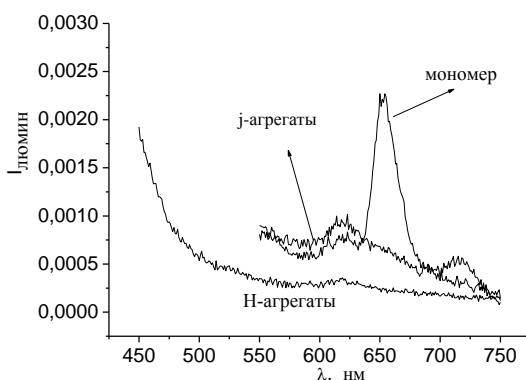


Рисунок 3 – Спектры флуоресценции пленок ТФП в различных агрегационных состояниях. Длина волны возбуждения $\lambda_{\text{воз}}=420$ нм

На рисунке 3 представлены данные спектров флуоресценции мономера, H- и J-агрегатов 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина. Спектры флуоресценции мономера ТФП при комнатной температуре содержат три колебательных максимума (617 нм, 652 нм и 717 нм) с различным распределением интенсивностей, причем спектры возбуждения флуоресценции, зарегистрированные в каждом из этих максимумов, повторяют форму электронного спектра поглощения мономера. Как уже говорилось, face-to-face агрегаты, в отличие от мономеров и J-агрегатов, не способны к флуоресценции, однако спектр флуоресценции H-агрегатов ТФП показывает небольшое содержание мономерной формы (см. рис. 3, максимум при $\lambda=617$ нм), а спектр поглощения H-агрегатов ТФП характеризуется наличием полос, свойственных для смеси мономеров и H-агрегатов, что свидетельствует о присутствии в пленках H-агрегатов ТФП какого-то количества мономеров.

Различающиеся спектральные свойства ТФП с разным типом агрегации позволяют предполагать отличия и в других характеристиках. Необходимы дополнительные методы контроля, в частности комплексное исследование структуры и свойств данных материалов. Возможность изменять состав таких пленок позволяет получать тонкие пленки органических материалов с заранее заданными свойствами и широким спектром возможностей. Данное комплексное исследование, помимо изучения оптических свойств должно включать в себя и исследование электрофизических характеристик данных систем, что позволяет установить зависимость структуры и свойств данных материалов и понять, как надмолекулярное строение агрегатов ТФП определяет его оптоэлектронные свойства. В связи с этим нами при комнатной температуре были сняты вольтамперные характеристики пленок ТФП, которые представлены на рис. 4. Все ВАХ имеют линейный вид кривых. Однако

переход от мономера к J- и H-агрегатам меняет параметры работы образцов. Проводимость пленок ТФП увеличивается в ряду $\sigma_m > \sigma_J > \sigma_H$ и составляет порядка $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для мономера и J-агрегатов и $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для H-агрегатов ТФП. И хотя представленные в данной работе системы требуют дальнейших исследований, данный результат интересен, так как органические пленки являются относительно плохо упорядоченными системами, и обычно зонный механизм протекания тока в них из-за молекулярных связей невозможен, так как расстояние между одиночными молекулами велико, и происходит лишь слабое перекрытие хвостов волновых функций электронов.

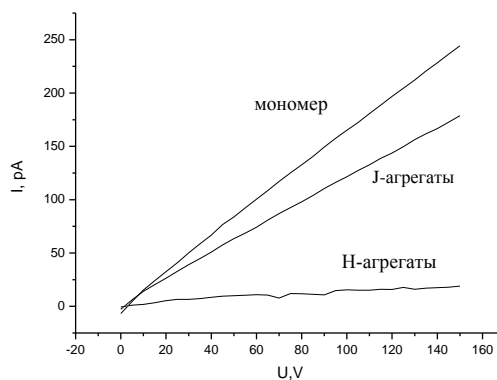


Рисунок 4 – ВАХ пленок ТФП в различных агрегационных состояниях

Заключение.

Таким образом, для J-агрегатов ТФП зарегистрированы флуоресценция и электрический отклик, которые не наблюдаются в случае H-агрегатов. По своим характеристикам J-агрегаты близки к мономеру ТФП, однако наличие поглощения в красной области спектра делает данные агрегированные структуры перспективными системами для областей фотовольтаики, фотокатализа и фотодинамических процессов.

Список литературы / References:

1. Мамардашвили Г.М., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И. Супрамолекулярные комплексы порфиринов. *Успехи химии*, 2005, т. 74, № 8, с. 839-855. [Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. Supramolecular porphyrin complexes. *Russian Chemical Reviews*, 2005, vol. 74, no. 8, pp. 765-780. (In Russ.)]
2. Романов Н.М., Захарова И.Б. Состав и структура тонких пленок на основе металлпорфириновых комплексов. *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*, 2016, № 2 (242), с. 9-18. [Romanov N.M., Zakharova I.B., Structure and structure of thin films based on metallporphyrines complexes. *Nauchno-technicheskie vedomosti SPbGPU. Physico-mathematical. sciences*, 2016, no. 2 (242), pp. 9-18. (In Russ.)]
3. Яцков Н.Н., Апанасович В.В., Кухорст Р.Б.М., ванн Хук А., Схафема Т.Й. Электронные спектры и кинетика поляризации флуоресценции тонких пленок Zn-порфиринов, *Журнал Прикладной спектроскопии*, 2003, т. 70, № 3, с. 335-339. [Yatskov N.N., Apanasovich V.V., Koehorst R.B.M., Van Hoek A., Schaafsma T.J., Electronic spectra and fluorescence polarization kinetics of thin Zn-porphyrine films. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2003, vol. 70, no. 3, pp. 372-377. (In Russ.)]
4. Kim B., Leonard J.J., Longo F.R. A mechanistic study of the synthesis and spectral properties of meso-tetraphenylporphyrin. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, vol. 94, no. 11, pp. 3986-3992.
5. Николенко Л.М, Иванчихина А.В. Особенности формирования J-агрегатов цианиновых красителей в растворах обратных мицелл АОТ/вода/гексан. *Химия высоких энергий*, 2010, т. 44, № 6, с. 546-554. [Nikolenko L.M., Ivanchikhina A.V., Specifics of the formation of J-aggregates of cyanine dyes in solutions of AOT/water/hexane reverse micelles. *High Energy Chemistry*, 2010, vol. 44, no. 6, pp. 511-519. (In Russ.)]
6. Muentner A.A., Brumbaugh D.V., Apolito J.J., Horn L.A., Spano F.c., Mukamel S. Size Dependence of Excited-State Dynamics for J-Aggregates at AgBr Interfaces. *J. Phys. Chem.*, 1992, vol. 96, pp. 2783-2790.
7. Garcia Jimenez F., Khramov M.I., Sanchez-Obregon R., Collera O. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, vol. 331, no. 1, pp. 42-46.
8. Ластовой А.П. Влияние межмолекулярных взаимодействий на спектральные и фотохимические свойства производных тетраазаклорина. Дисс. ... канд. хим. наук. Москва, 2014. [Lastovoy A.P. *Influence of intermolecular interactions on spectral and photochemical properties of tetraazachlorine derivatives*. The thesis for a PhD degree in chemistry. Moscow, 2014. (In Russ.)]
9. Bilgicli A.T., Yarasir M.N., Kandaz M., Ozkaya A.R. H-type aggregation of functional metal ion sensing phthalocyanines: Synthesis, characterization and electrochemistry. *Polyhedron*, 2010, vol. 29, pp. 2498-2510.
10. Arslan S., Yilmaz I. A new water-soluble metal-free phthalocyanine substituted with naphthoxy-4-sulfonic acid sodium salt. Synthesis, aggregation, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry. *Polyhedron*, 2007, vol. 26, pp. 2387-2394.

11. Градова М.А., Жданова К.А., Брагина Н.А., Лобанов А.В., Мельников М.Я. Агрегационное состояние амфифильных катионных производных тетрафенилпорфирина в водных микрогетерогенных системах. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2015, № 4, с. 806-811. [Gradova M.A., Zhdanova K.A., Bragina N.A., Lobanov A.V., Melnikov M.Ya. Aggregation state of amphiphilic cationic tetraphenylporphyrin derivatives in aqueous microheterogeneous systems. *Russian Chemical Bulletin*, 2015, vol. 64, no. 4, pp. 806-811. (In Russ.)]

12. Gradova M.A., Artemov V.V., Lobanov A.V.. Aggregation behavior of tatrpheniylporphyrin in aqueous surfactant solutions: Chiral premicellar J-aggregate formation. *J. of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2015, no. 19, pp. 1-7.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-БИОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КРОВИ КРЫС ПОСЛЕ ИНГАЛЯЦИЙ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА В УСЛОВИЯХ ХРОНИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Соловьева А.Г., Перетягин П.В.

Приволжский Федеральный медицинский исследовательский центр
Верхне-Волжская набережная, 18, г. Нижний Новгород, 603155, РФ
e-mail: sannag5@mail.ru

Аннотация. Работа посвящена изучению длительного влияния газовой смеси, содержащей синглетный кислород (СК), на про- и антиоксидантные системы крови и состояние микроциркуляции у крыс. Исследование проведено на белых крысах-самцах Wistar массой 180–220 г., из которых сформировали 3 группы: первая – контроль (интактные здоровые животные); вторая – опытная, в которой крысы были подвергнуты ежедневному воздействию (по 10 минут) газовой смеси, содержащей СК, в течение 30 дней; третья – опытная, животные которой на протяжении 30 суток ежедневно ингалировались по 10 минут газовой смесью с СК и затем 30 суток не подвергались никаким манипуляциям. Для оценки интенсивности перекисного окисления липидов определяли концентрацию малонового диальдегида в крови спектрофотометрическим методом. В гемолизате эритроцитов определяли активность супероксиддисмутазы. Микроциркуляцию оценивали методом лазерной доплеровской флоуметрии. Показано, что к 60 суткам после ингаляций СК происходило повышение эндотелиального и сердечного факторов регуляции кровотока. Установлено, что длительное субхроническое ингаляционно-наружное воздействие газовой смеси, содержащей синглетный кислород, на протяжении 30 суток снижает в целом про- и антиоксидантный баланс в организме животных. Спустя 60 суток после применения синглетного кислорода отмечено повышение активности супероксиддисмутазы в эритроцитах.

Ключевые слова: синглетный кислород, микроциркуляция, перекисное окисление липидов, супероксиддисмутаза.

THE STUDY OF THE FUNCTIONAL AND BIOCHEMICAL PARAMETERS OF RATS BLOOD AFTER INHALATION OF SINGLET OXYGEN UNDER CONDITIONS OF CHRONIC EXPERIMENT

Soloveva A.G., Peretyagin P.V.

Federal State Budgetary Institution «Privolzhsky Federal Research Medical Centre»
of the Ministry of Health of the Russian Federation
Verhne-Volzhszkaya embankment, 18, Nizhny Novgorod, 603155, Russia
e-mail: sannag5@mail.ru

Abstract. The work is devoted to study long impact of a gas mixture containing singlet oxygen (SO) on pro - and antioxidant system of blood and microcirculation in rats. The study was conducted on white Wistar rats weighing 180-220 g, which formed 3 groups: I – control (intact healthy animals); II – experiment, in which rats were subjected to daily exposure (10 minutes) the gas mixture containing the SO within 30 days; III – experiment animals of which for 30 days daily were inhaled for 10 minutes with a gas mixture with the SO and then 30 days was not subjected to any manipulation. The concentration of malonic dialdehyde in the blood was determined by spectrophotometrically. Microcirculation was assessed by laser Doppler flowmetry. The activity of superoxide dismutase was determined in hemolysate of erythrocytes. Microcirculation was assessed using laser Doppler flowmetry. It was shown that to 60 days after inhalation of SO the endothelial and cardiac factors in the regulation of blood were increased. It was installed that long-term subchronic inhalation of gas mixture containing singlet oxygen, for 30 days reduced the pro - and antioxidant balance in the organism of animals. After 60 days after the application of singlet oxygen the superoxide dismutase activity in erythrocytes increased.

Key words: singlet oxygen, microcirculation, lipid peroxidation, superoxide dismutase.

Одним из новых методов кислородотерапии является синглетно-кислородная терапия [1,2]. Использование синглетного кислорода (СК) эффективно при лечении хронического обструктивного бронхита, бронхиальной астмы, сахарного диабета, кардиологических заболеваний, больных ревматизмом [3]. Применение СК нормализует содержание гемоглобина, углеводный обмен, активизирует фагоцитоз и фосфорилирующее дыхание митохондрий [3,4]. При этом СК играет ключевую роль при развитии ряда патологических процессов, таких как катаракта, протопорфирии, синдром ишемии-реперфузии [1], так как повышенная продукция активных форм кислорода вызывает окислительный стресс [5]. Кроме того, интенсификация свободно-радикального окисления