

Самосборка тетра(4-сульфофенил)порфиринов Sn(IV) и Co(III) в водных и мицеллярно-водных средах

Г. М. Мамардашвили, Е. Ю. Кайгородова, Н. Ж. Мамардашвили,[@] О. И. Койфман

Институт химии растворов РАН им. Г. А. Крестова, 153045 Иваново, Россия
[@]E-mail: nugzarstrasburg@mail.ru

Посвящается 80-летию академика А. Ю. Цивадзе

Диаксиальный комплекс тетра(4-сульфофенил)порфирина Sn(IV) с имидазолфенольными фрагментами (SnP) был получен и идентифицирован комплексом физико-химических методов анализа - электронной спектроскопией, одно- и двумерной ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопией и масс-спектрометрией. Установлено, что наличие в аксиальных положениях SnP двух имидазолфенольных лигандов приводит к безызлучательному тушению флуоресценции данного порфиринового фрагмента на 10%. Спектрофотометрическим методом изучены процессы аксиальной координации имидазолфенола на тетра(4-сульфофенил)порфирине Co(III) (CoP) через гетероциклический фрагмент и исследованы процессы самосборки CoP и SnP в фосфатном буфере pH 7.4. Установлено, что продуктами их самосборки преимущественно являются супрамолекулярные димеры (CoP-SnP) и тримеры (CoP-SnP-CoP). Структура супрамолекулярных комплексов подтверждена одно- и двумерной ¹H ЯМР спектроскопией, а также диффузионно-упорядоченной спектроскопией DOSY. Обнаружено, что супрамолекулярная сборка приводит к безызлучательному тушению флуоресценции SnP на 13% в случае образования димера и на 22% - в случае тримера. Спектрофотометрическим методом и методом динамического светорассеяния изучены процессы взаимодействия мономерных порфиринов и их супрамолекулярных комплексов с малыми и крупными мицеллами СТАВ. Показано, что в водно-мицеллярных средах мономерные CoP и SnP локализуются в пограничном слое крупных мицелл СТАВ, что приводит к увеличению размеров последних и к увеличению интенсивности SnP-фрагмента на 7%. В водно-мицеллярных средах супрамолекулярные димеры и тримеры распадаются на мономерные фрагменты и локализуются в мицеллах СТАВ индивидуально.

Ключевые слова: Порфиринат олова(IV), порфиринат кобальта(III), мицелла, СТАВ, самосборка.

Self-Assembly of the Sn(IV) and Co(III) Tetra(4-sulfophenyl)porphyrinates in Aqueous and Micellar-Aqueous Media

Galina M. Mamardashvili, Elena Yu. Kaigorodova, Nugzar Zh. Mamardashvili,[@] and Oscar I. Koifman

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russia
[@]Corresponding author E-mail: nugzarstrasburg@mail.ru

Dedicated to the 80th anniversary of Academician A. Yu. Tsivadze

The diaxial complexes of the Sn(IV) tetra(4-sulfophenyl)porphyrinate with imidazole derivatives (SnP) were obtained and identified by UV-vis spectroscopy, one- and two-dimensional ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, and mass-spectrometry. ¹H-¹H COSY NMR of the resulting complex shows three spin-spin interactions of protons, the arrangement of which confirms addition of two axial ligands to the macrocycle coordination center. In the aromatic region, two cross peaks were found, corresponding to the phenyl fragments of the porphyrin macrocycle and the imidazole fragments of the ligands. To interpret the ¹³C NMR spectrum of the SnP we studied the HMQC and the HMBC spectra of the obtained compounds. The fluorescent properties of the diaxial SnP complex in phosphate buffer at pH 7.4 were studied. It was found that the presence of two imidazolylphenol ligands in the axial positions of SnP leads to

nonradiative quenching of macrocycle fluorescence. The processes of axial coordination of imidazolylphenol on the Co(III) tetra(4-sulfophenyl)porphyrinate (CoP) were studied by spectrophotometry, and the stability constants of the formed mono- and diaxial complexes in phosphate buffer at pH 7.4 were calculated. The processes of self-assembly of sulfo-derivatives of tetraphenylporphyrinate Co(III) and imidazolylphenol complex of tetraphenylporphyrinate Sn(IV) into supramolecular dimers (CoP-SnP) and trimers (CoP-SnP-CoP) have been studied. The structure of the supramolecular complexes was confirmed by one- and two-dimensional ^1H NMR and diffusion-ordered DOSY spectroscopy. From the experimental curves of diffusion damping the values of the diffusion coefficients (D) of the studied systems were determined with high accuracy. To determine the molecular masses of the complexes formed in the reaction system, a graphical analysis was carried out, showing the conformity of the experimental values of the diffusion coefficients for the reaction products (one or more) to the range of calculated theoretical curves for molecular arrays with different molecular weights. Signals corresponding to the diffusion coefficient of the solvent molecule were chosen as a reference. The processes of interaction of monomeric porphyrinates and their supramolecular complexes with CTAB micelles have been studied by means of UV-vis spectroscopy and dynamic light scattering. It is shown that monomeric porphyrinates Co(III) and Sn(IV) in aqueous micellar solutions are localized in the boundary layer of large CTAB micelles, which leads to a slight increase in the size of the latter. If the hydrodynamic radius of micelles in immobilized CoP complexes is ~ 10 nm, then the radius of micelles with localized diaxial complexes of SnP porphyrinate with imidazole derivatives is ~ 16 nm. In this case, the aggregation number increases from 105 to 240. Studies of the processes of interaction of supramolecular porphyrin complexes with CTAB micelles showed, that upon transition from aqueous to aqueous-micellar media, dimers and trimers decompose into monomeric fragments, each of which is localized individually in the CTAB micelle.

Keywords: Sn(IV) porphyrin, Co(III) porphyrin, micelle, CTAB, self-assembly.

Введение

Химическое конструирование супрамолекулярных систем различной степени сложности представляет несомненный интерес с точки зрения моделирования биохимических систем и процессов, в том числе и структуры фотосинтетического реакционного центра.^[1-4] В качестве ключевых компонентов для имитации многоступенчатых фотоиндуцированных процессов разделения заряда широко используются производные порфиринов.^[5-7] Исследования самоорганизации мономерных биомолекул в супрамолекулярные ансамбли в водных, буферных и мицеллярных средах направлены на получение моделей, наиболее приближенных к биологическим системам.^[8] Настоящая работа является продолжением серии наших исследований, посвященных особенностям поведения металлопорфиринов как в органических^[9-11] так и в водно-мицеллярных средах.^[12-17] Целью данного исследования было изучение механизмов самосборки сульфопроизводных порфиринов Co(III) и диаксиальных комплексов порфиринов Sn(IV) в высокоорганизованные супрамолекулярные ансамбли, исследование влияния самосборки на их размеры и спектрально-люминесцентные свойства в водных и водно-мицеллярных средах (фосфатном буфере pH 7.4 и в присутствии цетилтриметиламмоний бромида - CTAB).

Экспериментальная часть

5,10,15,20-Тетракис(4-сульфонатофенил)порфиринат кобальта(III) (CoP) получали по описанной в работе^[18] методике кипячением 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил)порфирина с хлоридом кобальта(II) в ДМФА. Выход: 96 %. ЭСП (H_2O) λ_{max} нм (lg ϵ): 542.0, (3.96), 426.0 (5.01). ^1H ЯМР (D_2O , 500 MHz) δ м.д.: 9.14 (с, 8H, β -CH), 8.31 (д, 8H, $J = 7.8$, o-Ph), 8.12 (д, 8H, $J = 7.8$, m-Ph). Масс-спектр (ESI), m/z : для $[\text{M}]^-$ ($\text{CoC}_{44}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_{12}$) вычислено 987.1, найдено 986.0. Обнару-

жено, %: C 53.39, H 2.42, N 5.61. Вычислено, %: C 53.50, H 2.45, N 5.67.

5,10,15,20-Тетракис(4-сульфонатофенил)порфиринат олова(IV) (SnP) получали по описанной в работе^[19] методике кипячением 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил)порфирина с металлическим оловом в течение 72 ч. Отделение твердой фазы проводили фильтрованием (размер пор фильтра составляет 0.22 мкм), далее воду отгоняли на ротормном испарителе. Полученный металлопорфирин сушили при пониженном давлении при 50°C в течение 3 часов. ЭСП (H_2O) λ_{max} нм (lg ϵ): 593 (4.09), 554 (3.58), 418 (5.01). ^1H ЯМР (D_2O , 500 MHz) δ м.д.: 9.10 (с, 8H, β -CH), 8.45 (д, $J = 7.8$ Hz, 4H, o-Ph), 8.25 (д, $J = 7.7$ Hz, 8H, m-Ph), -7.02 (с, 2H, OH). Масс-спектр (ESI), m/z : для $[\text{M}]^-$ ($\text{SnC}_{44}\text{H}_{26}\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_{14}$) вычислено 1081.6, найдено 1080.7. Обнаружено, %: C 48.74, H 2.37, N 5.13. Вычислено, %: C 48.86, H 2.42, N 5.18.

Ди(4-(1-имидазолил)фенол)-5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил)порфиринат олова(IV). 30 мг (0.026 ммоль, 1 экв.) SnP и 11 мг (0.069 ммоль, 2.5 экв.) 4-(1-имидазолил)фенола кипятили в воде в течение 10 часов. Растворитель упаривали досуха на ротормном испарителе. Очистку полученного соединения от избытка лиганда проводили перекристаллизацией холодной водой на ледяной бане. Избыток лиганда, не растворяющийся в холодной воде, отделяли фильтрованием. Фильтрат с триадой собирали, растворитель отгоняли на ротормном испарителе. Полученное соединение сушили при пониженном давлении при 50°C в течение 3 часов. Выход: 31.4 мг (83%). ЭСП (H_2O) λ_{max} нм (lg ϵ): 594 (4.05), 555 (3.56), 419.5 (4.97). ^1H ЯМР (D_2O , 500 MHz) δ м.д.: 9.13 (с, 8H, β -CH), 8.12 (д, 4H, o-Ph), 8.05 (д, 8H, m-Ph), 7.77 (д, 2H, Im), 7.47 (д, 2H, Im), 6.87 (с, 2H, Im), 5.89 (д, 4H, m-Ph-Im), 1.70 (д, 4H, o-Ph-Im). Масс-спектр (ESI), m/z : для $[\text{M}]^-$ ($\text{SnC}_{62}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{S}_4$) вычислено 1365.9, найдено 1365.0. Обнаружено, %: C 54.38, H 2.75, N 8.13. Вычислено, %: C 54.51, H 2.80, N 8.20.

Спектры поглощения в УФ-видимой области измеряли на спектрофотометре JASCOV-770 с использованием кювет с длиной оптического пути 10 мм. *Спектры испускания* измеряли на флуоресцентном спектрофотометре Shimadzu RF-5301 PC. Ширина щелей возбуждения и испускания составляла 5 нм. Спектры поглощения и испускания получали в исследуемых растворителях с концентрацией соединения

$1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Относительный квантовый выход рассчитывали по формуле:

$$\Phi_x^{fl} = \Phi_{std}^{fl} \frac{Abs_{std} F_x n_x^2}{Abs_x F_{std} n_{std}^2}$$

где Abs — интенсивность поглощения, F — площадь под пиком флуоресценции, а n — показатель преломления. Символы, указанные в нижних индексах, относятся к стандартному (std) и тестовому образцу (x).

Время жизни флуоресценции (τ^fl). Измерения флуоресценции с временным разрешением проводились с помощью высокоэффективного спектрометра FluoTime 300 (PicoQuant, Германия) с лазером LDH-P-C-500 или LDH-P-C-450 в качестве источника возбуждения. Измеряли кривые затухания флуоресценции и получали времена жизни флуоресценции путем деконволюции кривых затухания с помощью пакета программ EasyTau 2 (PicoQuant, Германия), применяли бис-экспоненциальную модель затухания флуоресценции красителя в органических и водных растворителях. Функция отклика прибора (IRF) системы измерялась с помощью сигнала рассеянного света разбавленной суспензии коллоидного кремнезема (LUDOX®). Времена жизни флуоресценции (τ^fl) были получены методом свертки функции отклика прибора (IRF) и проанализированы по значениям χ^2 .

ЯМР-эксперименты проводили на ЯМР-спектрометре Bruker Avance III-500, оснащенных 5-мм датчиком, с использованием стандартного программного обеспечения Bruker TOPSPIN. Температурный контроль осуществлялся с использованием блока переменной температуры Bruker (BVT-2000) в сочетании с блоком охлаждения Bruker (BCU-05) для подачи охлажденного воздуха. Эксперименты проводились при 298 К без вращения образца.

Спектры высокого разрешения были зарегистрированы на приборе BRUKER Solarix 15T в режиме сверхвысокого разрешения MALDI и Bruker micrOTOF II методом электрораспылительной ионизации (ESI). Измерения выполнены на отрицательных (напряжение на капилляре 3200V) ионах. Гидродинамические радиусы мицелл (r , нм) измеряли методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments).

Результаты и их обсуждение

Объектами исследования данной работы являются тетрасульфопроизводные тетрафенилпорфирина Co(III) (CoP) и диаксиального комплекса тетрафенилпорфирина Sn(IV) с 4-(1-имидазолил)фенолом (SnP(L)₂). Структурная формула изученной системы представлена на Рисунке 1. Структура диаксиального комплекса тетрафенилпорфирина Sn(IV) с 4-(1-имидазолил)фенолом, полученного кипячением натриевой соли сульфокислоты тетрафенилпорфирина Sn(IV) с 2.5-кратным избытком 4-(1-имидазолил)фенола была установлена данными ЯМР спектроскопии (Рисунки 2-6).

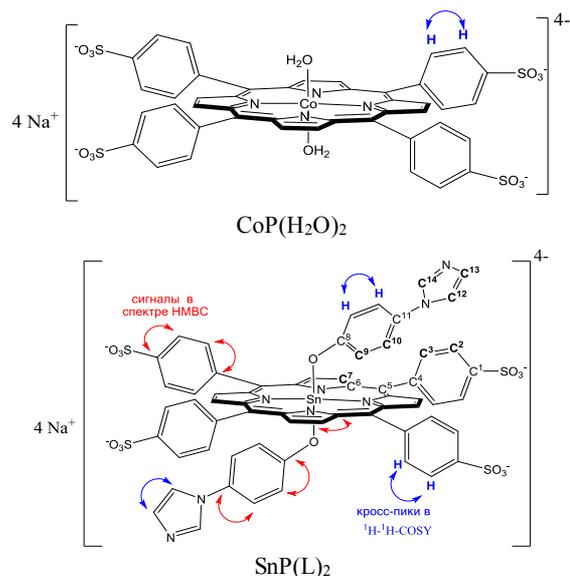


Рисунок 1. Структурные формулы объектов исследования.

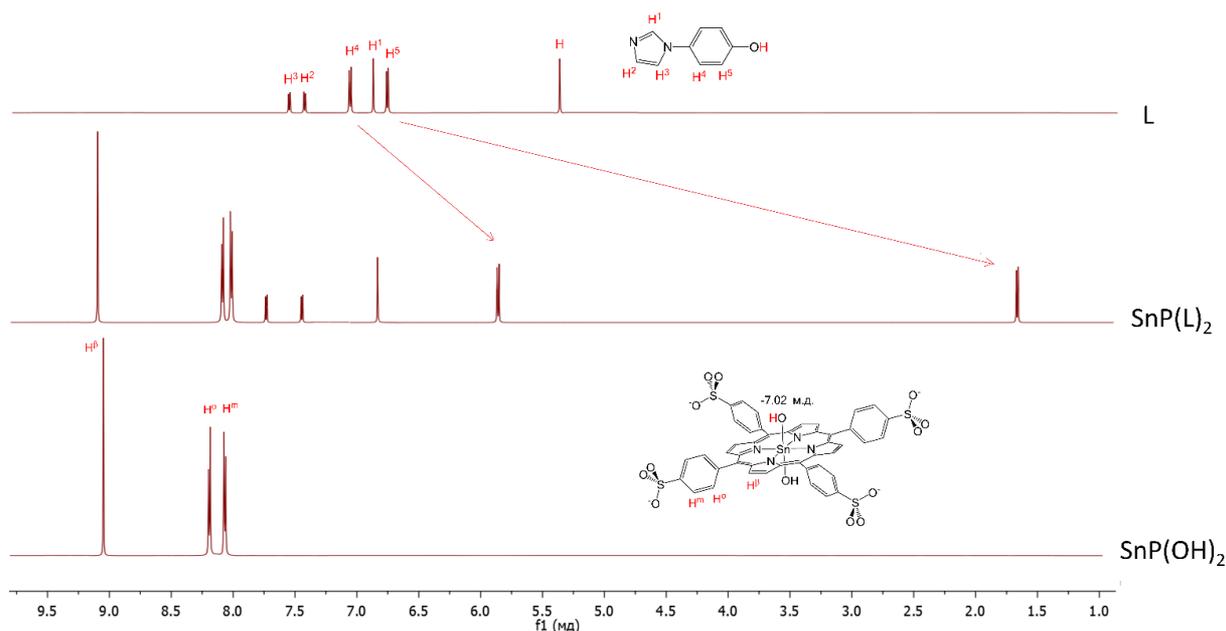


Рисунок 2. ^1H ЯМР спектр L, SnP(L)₂ SnP(OH)₂ (D₂O).

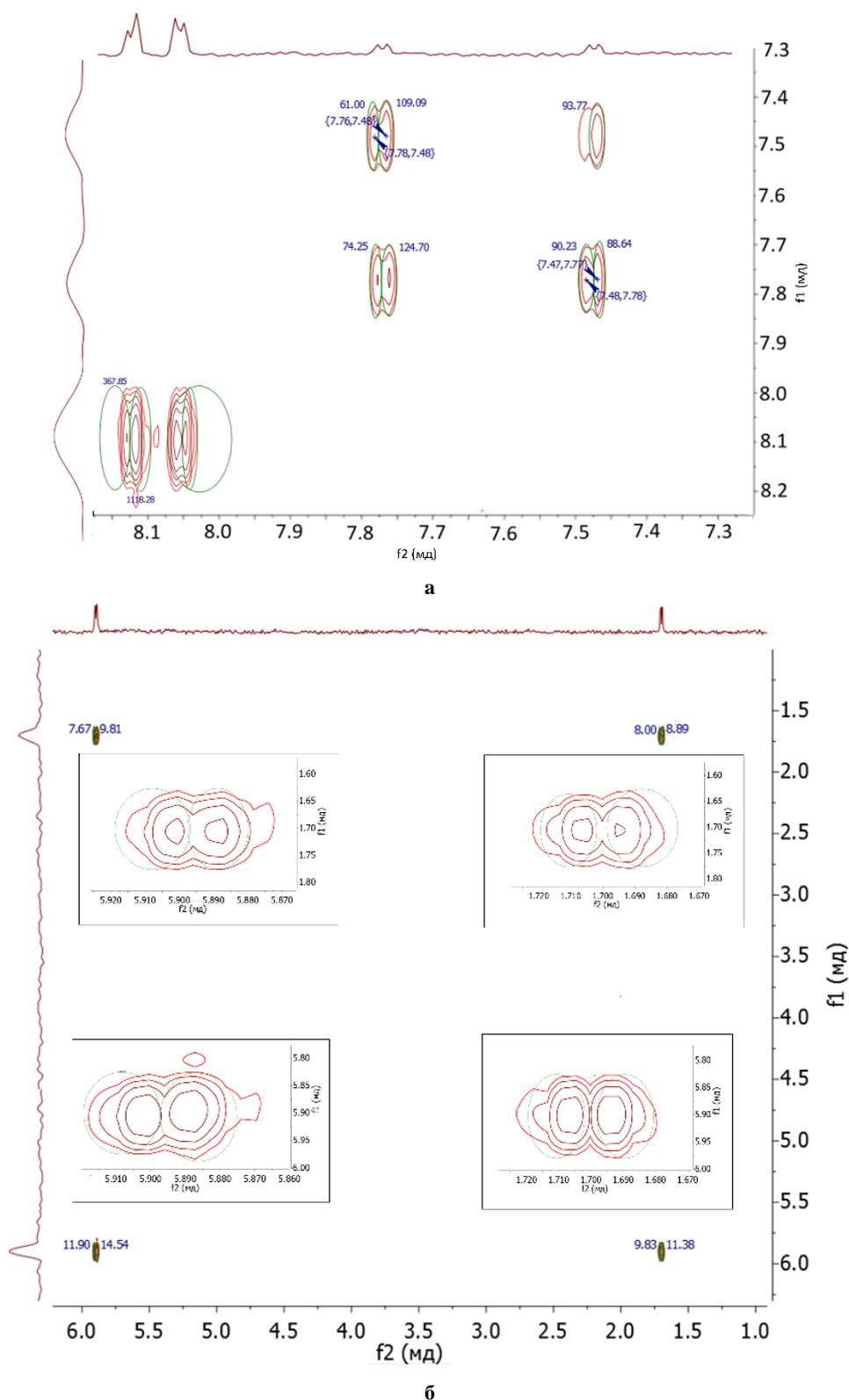


Рисунок 3. ^1H - ^1H COSY $\text{SnP}(\text{L})_2$ (а) область 7.3-8.2 м.д., (б) область 1-6 м.д. (D_2O).

На Рисунках 2-3 приведены одномерный ^1H ЯМР спектр и гомоядерная протон-протонная корреляция COSY (^1H - ^1H COSY) полученной триады $[\text{SnP}(\text{L})_2]$ в D_2O . ^1H - ^1H COSY отражает три спин-спиновых взаимодействия протонов. Две спиновые системы соответствуют двум фенильным фрагментам. Два дублета в

ароматической области спектра (7-8 м.д.) относятся к фенильным кольцам порфиринового макроцикла. Два сигнала в сильнополюсной области (1.7-5.8 м.д.) принадлежат фенильному фрагменту лиганда. Такое расположение кросс-пика свидетельствует о координации лигандов на катионе $\text{Sn}(\text{IV})$ именно фенольным фрагмен-

том и связано с экранирующим влиянием на него порфиринового макроцикла. Третий кросс-пик обусловлен спиновой системой в имидазольном гетероцикле.

Спектр ЯМР ^{13}C соединения SnP(L)_2 в D_2O представлен на Рисунке 4. Общее число сигналов (14) соответствует структурной формуле, представленной на Рисунке 1. Для соотношения сигналов углеродным атомам были получены спектр НМРС, отражающий прямые протон-углеродные взаимодействия, и спектр НМВС, отражающий дальние протон-углеродные взаимодействия (Рисунки 5-6). Совокупность полученных спектральных характеристик продукта взаимодействия SnP(OH)_2 и 4-(1-имидазолил)фенола соответствует предложенной структурной формуле SnP(L)_2 .

Наличие 4-(1-имидазолил)фенольных лигандов в аксиальных положениях порфирина Sn(IV) приводит

к незначительному уменьшению интенсивности поглощения в ЭСП и тушению флуоресценции на 15%. (Рисунок 7). Квантовый выход флуоресценции диаксиального комплекса SnP(L)_2 в фосфатном буфере составляет 0.121 (за стандарт был взят SnP(OH)_2 ($\Phi=0.149^{[12]}$). Тушение флуоресценции порфиринов Sn(IV) при замещении гидроксильных групп на фенольные производные зависит от стерических факторов – наличия в *o*-положениях фенольного кольца объемных алкильных заместителей,^[20] π - π -стекинга между макроциклом и ароматической частью лиганда,^[21] наличия фотоиндуцированного переноса энергии от лиганда-донора к порфирирату-акцептору.^[22] Тот факт, что интенсивность флуоресценции ослабевает незначительно, свидетельствует об отсутствии указанных выше факторов (наличия π - π -стекинга и переноса энергии).

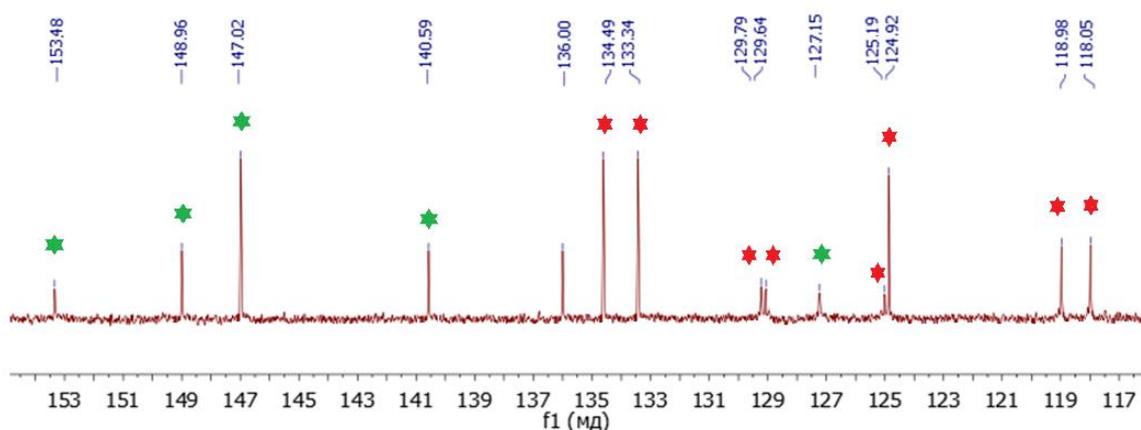


Рисунок 4. ^{13}C ЯМР спектр SnP(L)_2 (D_2O).

C^2 (H^m -Por)	C^3 (H^o -Por)	C^7 (H^β -Por)	C^9 (H^o -Ph)	C^{10} (H^o -Ph)	C^{12} (Im)	C^{13} (Im)	C^{14} (Im)
124.92	134.49	133.40	118.98	118.00	129.00	125.19	129.90

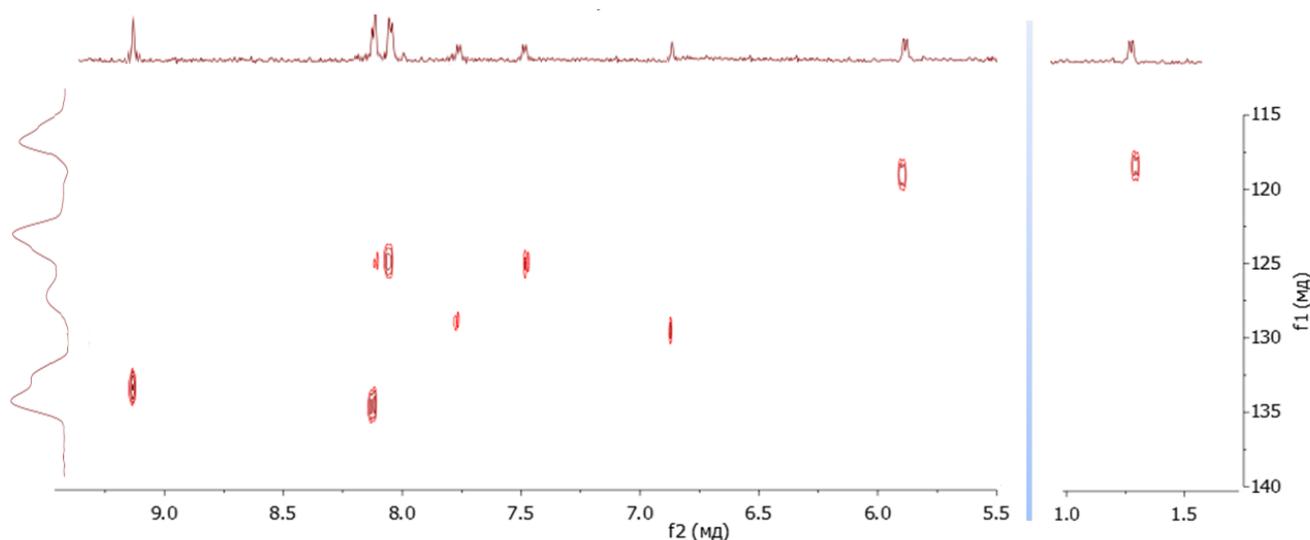
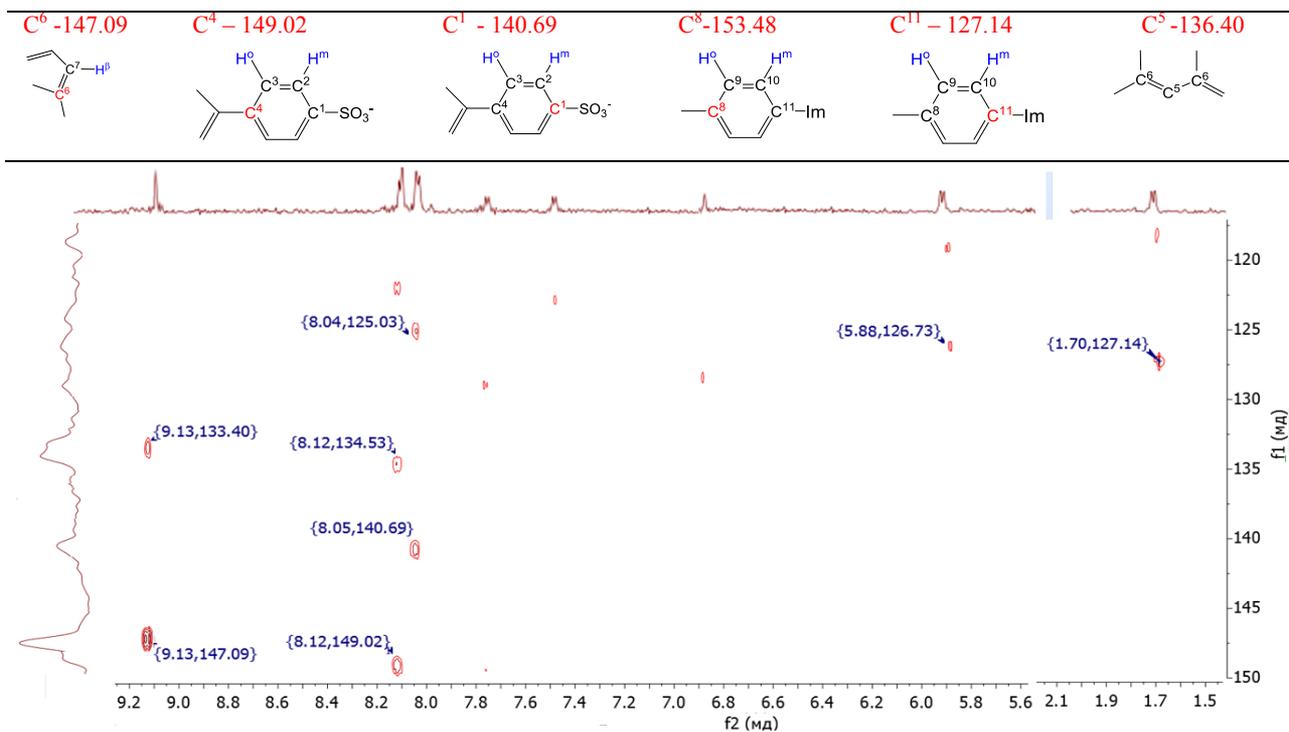
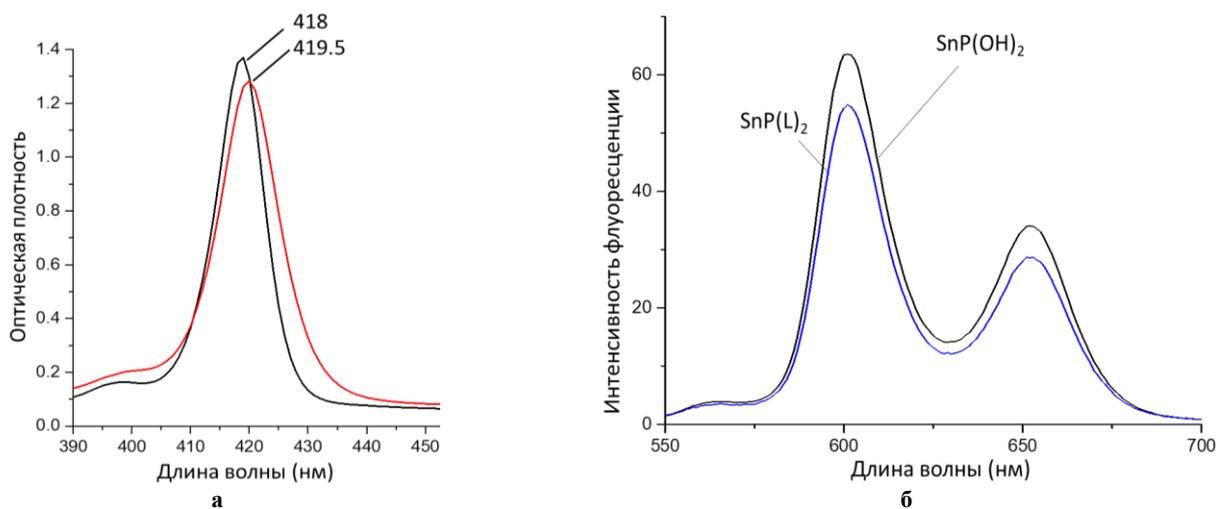


Рисунок 5. НМРС спектр SnP(L)_2 (D_2O).

Рисунок 6. HMBSC спектр SnP(L)₂ (D₂O).Рисунок 7. (а) ЭСП в фосфатном буфере SnP(OH)₂ (черный), SnP(L)₂ (красный); (б) спектры флуоресценции SnP(OH)₂ (черный), SnP(L)₂ (синий) в фосфатном буфере ($\lambda_{\text{ex}}=420$ нм).

Самосборка порфириновых супрамолекулярных ансамблей в водных средах

Движущей силой процесса самосборки порфиринов SnP(L)₂ и CoP(OH)₂ в водных средах является аксиальная координация азотсодержащих электронодонорных молекул (фрагментов) на катионе кобальта порфирина. Известно, что моно- и ди-имидазные комплексы порфиринов Co(III) [CoP(L) и CoP(L)₂] в водных растворах, в отличие от органических растворителей, характеризуются очень высокой устойчивостью.^[13,15,23,24] Константы устойчивости моно- и ди-

аксиальных комплексов CoP с 4-(1-имидазолил)-фенолом (L), рассчитанные из данных L спектрофотометрического титрования CoP(OH)₂ в фосфатном буфере pH 7.4 составляют $3.8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ и $2.2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$, соответственно (Рисунок 8). Такие константы предполагают, что для образования моно-аксиальных комплексов избытка лиганда не требуется - устойчивый комплекс CoP(L)(OH)₂ образуется при эквимольном концентрационном соотношении реагентов [CoP(OH)₂]:[L]. Образование ди-аксиального комплекса CoP(L)₂ предусматривает наличие в системе десятикратного избытка лиганда.

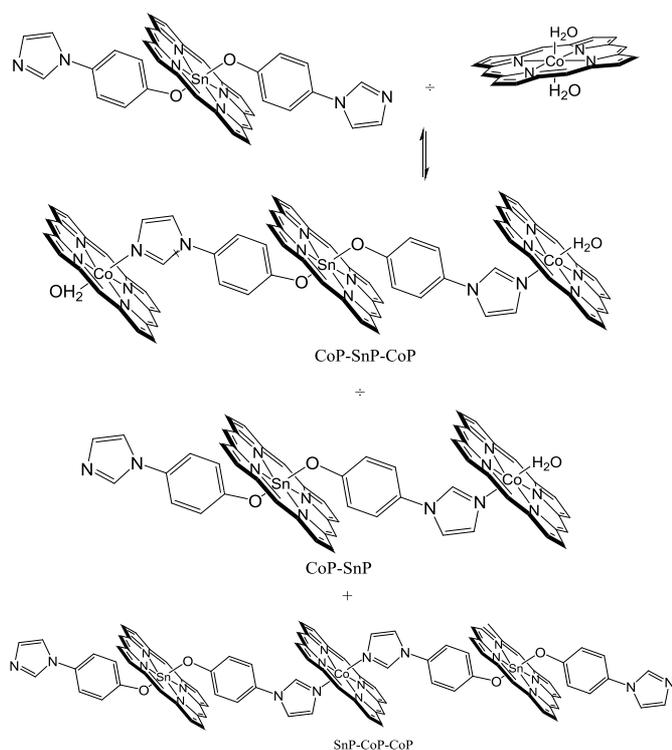


Схема 1. Схематическое изображение порфириновых супрамолекулярных ансамблей, исследуемых в работе.

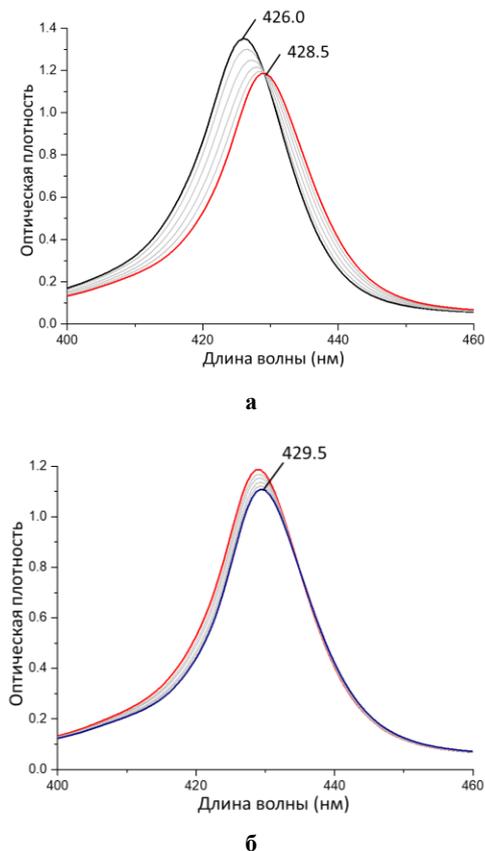


Рисунок 8. Данные L-спектрофотометрического титрования $\text{CoP}(\text{OH})_2$ в фосфатном буфере pH 7.4 (а) - первая ступень титрования, (б) - вторая ступень титрования.

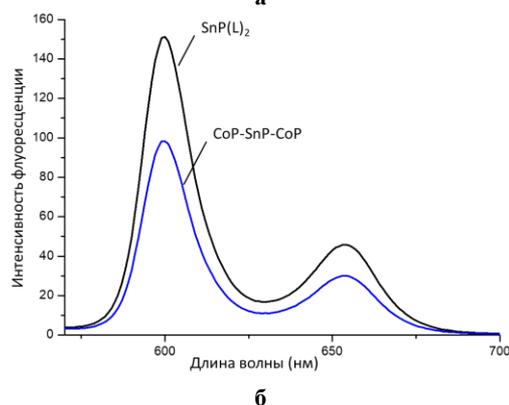
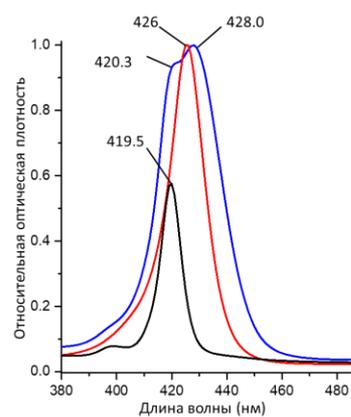


Рисунок 9. ЭСП (а) и эмиссионный спектры ($\lambda_{\text{ex}} = 420$ нм) (б) $\text{SnP}(\text{L})_2$ (черный) и тримера CoP-SnP-CoP (синий) при pH 7.4.

Состав продуктов самосборки $\text{SnP}(\text{L})_2$ и $\text{CoP}(\text{OH})_2$ в водных средах зависит от концентрационного соотношения исходных веществ (Схема 1).

При смешивании порфиринов $\text{SnP}(\text{L})_2$, (SnP) и $\text{CoP}(\text{OH})_2$ (CoP) в соотношении 1:2 в буферных средах и при комнатной температуре основным продуктом самосборки является тример: CoP-SnP-CoP . ЭСП тримера CoP-SnP-CoP в области полосы Соре представляет собой расщепленную полосу с двумя пиками. Положение и интенсивность этих пиков подтверждает структуру тримера (один пик соответствует фрагменту $\text{SnP}(\text{L})_2$, второй, более интенсивный, - двум фрагментам CoP с одним координированным лигандом (Рисунок 9а).

Состав продукта самосборки $\text{SnP}(\text{L})_2$ и $\text{CoP}(\text{OH})_2$ в соотношении 1:2 был идентифицирован данными ЯМР спектроскопии. На Рисунках 10-11 приведены одномерный ^1H ЯМР спектр и гомоядерная протон-протонная корреляция COSY (^1H - ^1H COSY) полученного тримера CoP-SnP-CoP . В ^1H ЯМР спектре присутствуют сигналы протонов $\text{SnP}(\text{L})_2$ и $\text{CoP}(\text{OH})_2$. Интегральная интенсивность протонов порфирина кобальта в два раза выше, чем у протонов порфирина олова. ^1H - ^1H COSY отражает четыре спин-спиновых взаимодействия протонов - три кросс-пика соответствуют фенильным фрагментам, один - имидазольным. Принадлежащие фенильному и имидазольному фрагментам лиганда два кросс-пика проявляются в сильно-полюсной области (1.5-6.5 м.д., Рисунок 11). Такое расположение дублетов свидетельствует как о координации фенильных колец на катионе $\text{Sn}(\text{IV})$, так и о координации имидазольных циклов на порфирине $\text{Co}(\text{III})$.

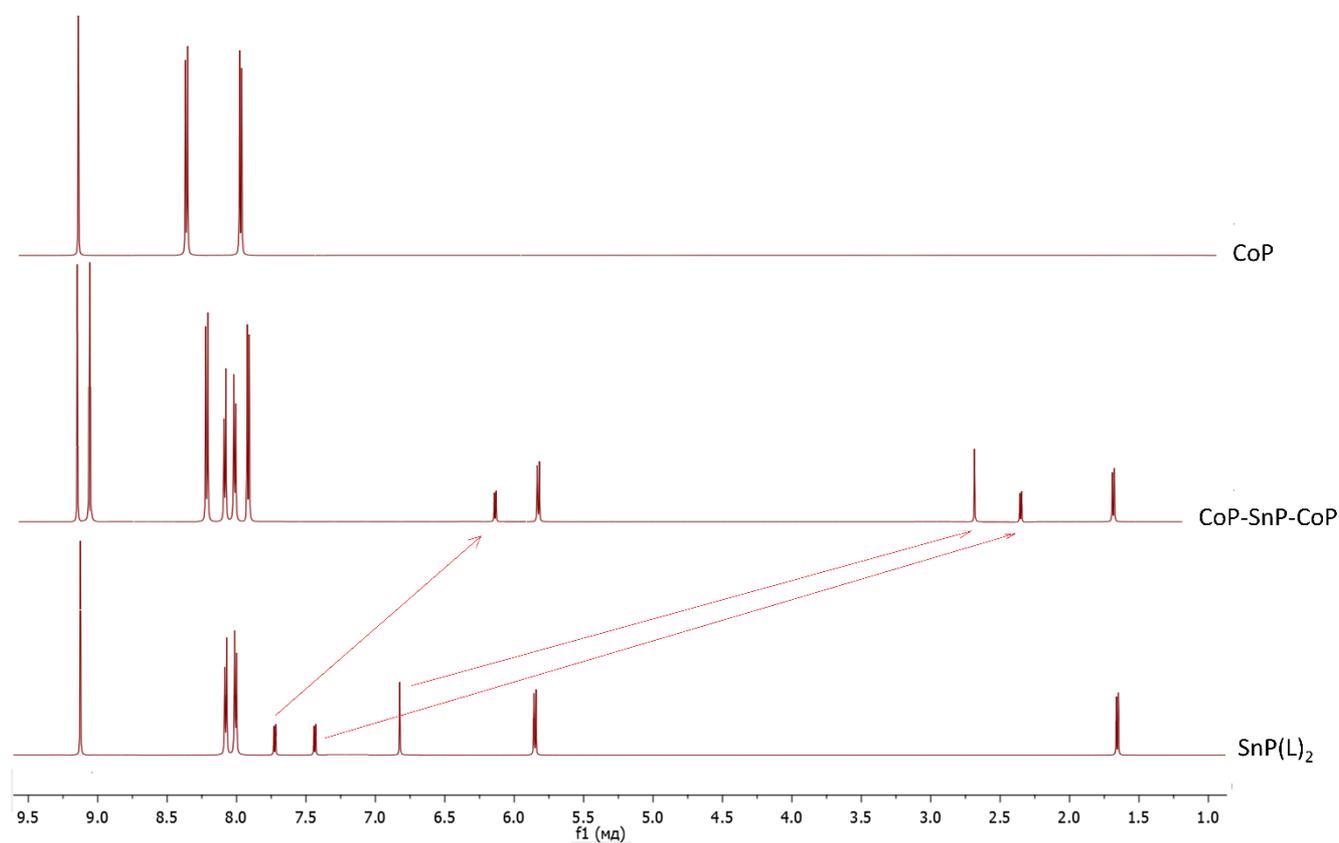


Рисунок 10. ^1H ЯМР спектр CoP, SnP(L) $_2$ и тримера CoP-SnP-CoP (D $_2$ O).

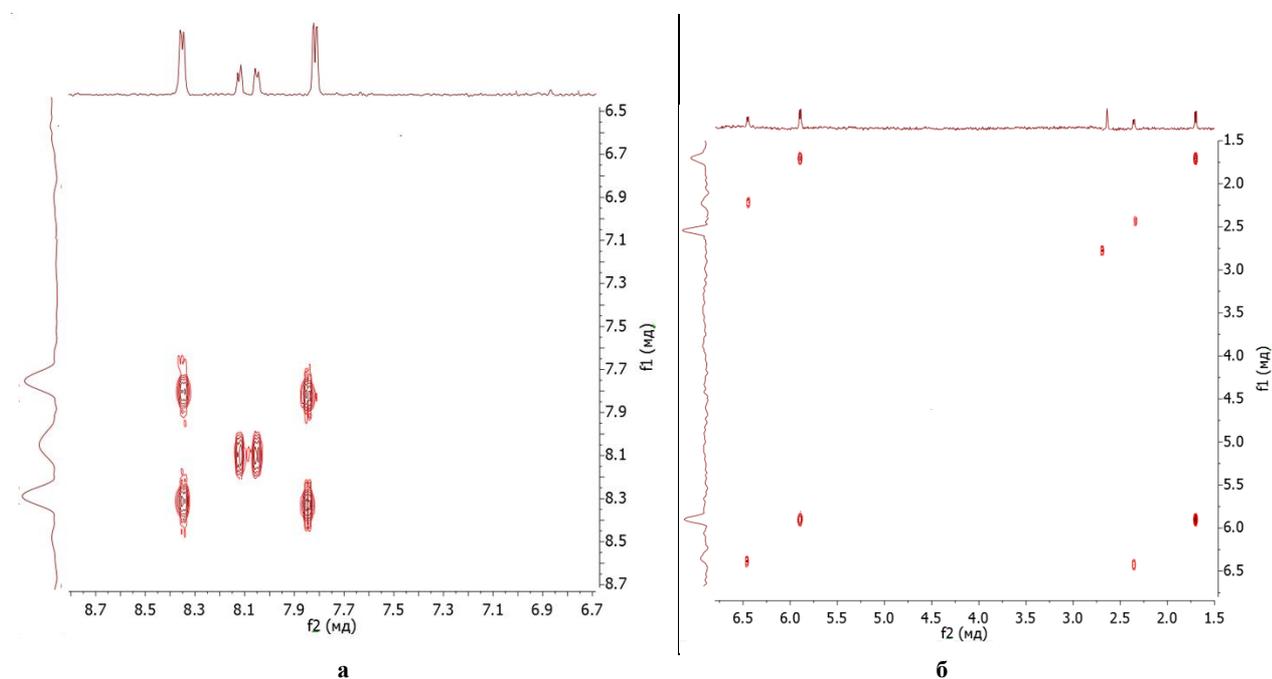


Рисунок 11. ^1H - ^1H COSY тримера CoP-SnP-CoP (а) - область 6.7-8.7 м.д., (б) - область 1.5-6.5 м.д.

Продуктом межмолекулярных взаимодействий SnP(L) $_2$ и CoP(OH $_2$) $_2$ (при соотношении 1:1) преимущественно является порфириновый димер SnP-CoP

(Схема 1). ЭСП SnP-CoP в области полосы Core представляет собой расщепленную полосу с двумя пиками близкой интенсивности (Рисунок 12).

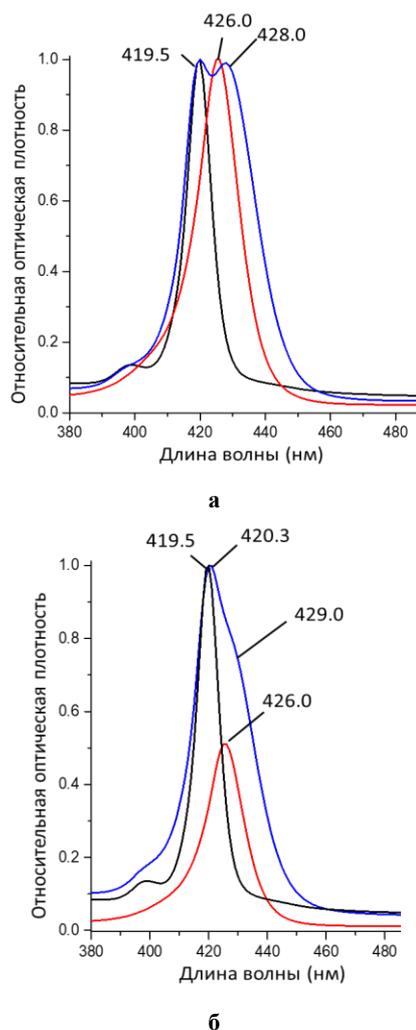


Рисунок 12. ЭСП эквимольной смеси порфиринов $\text{SnP}(\text{L})_2$ и $\text{CoP}(\text{H}_2\text{O})_2$ (а) и смеси $\text{SnP}(\text{L})_2$ и $\text{CoP}((\text{H}_2\text{O})_2)$ в соотношении 2:1 (б) ($\text{pH}=7.4$).

Самосборка $\text{SnP}(\text{L})_2$ и $\text{CoP}(\text{OH}_2)_2$ (при соотношении 2:1) приводит к образованию неоднородной смеси порфириновых супрамолекулярных ансамблей – вероятно, димеров (SnP-CoP) и тримеров (SnP-CoP-SnP). Для установления структуры и стехиометрии образующихся систем была привлечена диффузионно-упорядоченная спектроскопия DOSY. Как было показано в последних работах,^[25–29] этот метод является одним из самых эффективных методов анализа супрамолекулярных комплексов. Данный метод позволяет подтверждать структуры образующихся супрамолекулярных комплексов по анализу коэффициентов диффузии исследуемых систем. Из экспериментальных кривых диффузионного затухания, которые представляют собой зависимость относительной интегральной интенсивности $I(I_0)$ от мощности градиентного импульса в логарифмическом масштабе, с высокой точностью были установлены значения коэффициентов диффузии (D) (Рисунок 13, Таблица 1). Для определения молекулярных масс образовавшихся комплексов, в качестве эталонов были выбраны сигналы и соответствующие коэффициенты молекул растворителя. Коэффициенты диффузии объектов исследования на основе порфиринов измерены с использованием метода CPMG (Сиг-

Purcell-Meiboom-Gill).^[30–33] Высокая точность измерений ($\pm 0.20 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$) является подтверждением того, что чувствительность метода DOSY CPMG достаточна для экспериментального разделения структур различного размера, формы и молекулярной массы. Для определения молекулярных масс образовавшихся в реакционной системе комплексов, был проведен графический анализ, показывающий соответствие экспериментальных значений коэффициентов диффузии для продуктов реакции (одного или нескольких) диапазону рассчитанных теоретических кривых для супрамолекулярных ансамблей с разной молекулярной массой с учетом их стержнеобразных и/или сферических форм (Рисунок 14).

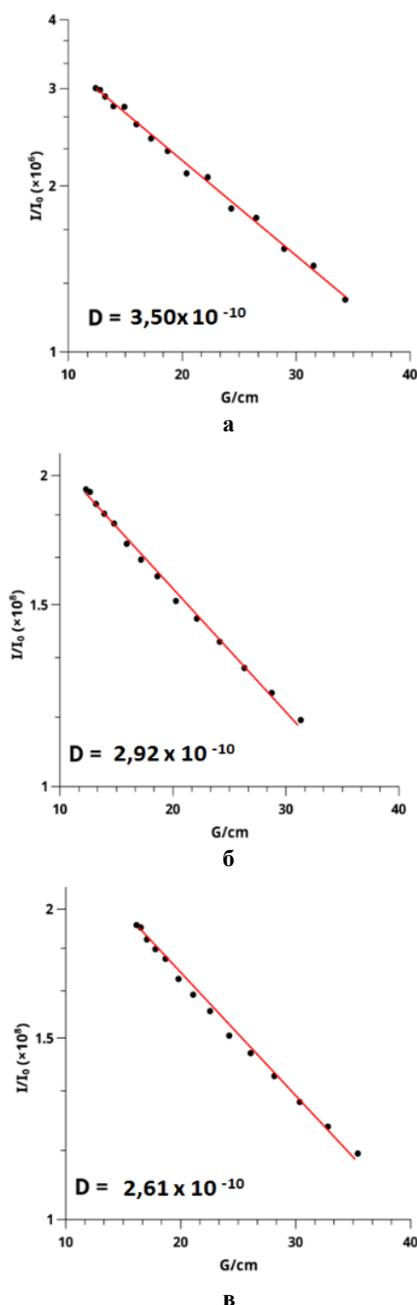


Рисунок 13. Кривые диффузионного затухания, определенные для мономера $\text{SnP}(\text{OH})_2$ (а), димера SnP-CoP (б) и тримера SnP-CoP-SnP (в) – продуктов взаимодействия $\text{SnP}(\text{L})_2$ и $\text{CoP}(\text{OH}_2)_2$ в соотношении 2 : 1.

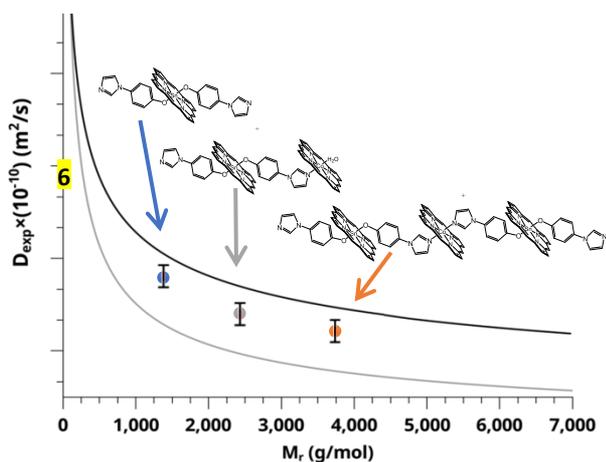


Рисунок 14. Графики зависимости коэффициентов диффузии от молекулярной массы по данным спектроскопии DOSY ЯМР. Синяя точка – мономерная структура порфирина, зеленая точка – структура порфиринового димера, красная точка – структура тримера.

Таблица 1. Результаты DOSY ЯМР исследования SnP(L)_2 и $[\text{SnP(L)}_2\text{-CoP(OH}_2)_2(1:1)]$ и $[\text{SnP(L)}_2\text{-CoP(OH}_2)_2(2:1)]$ со значениями молекулярных масс комплексов и D определенных из эксперимента.

Система	Соединение	$D_{\text{exp}} (\times 10^{-10})$ (m^2/c)	М.м. (г/моль)
D_2O	HDO	20.2	18
Стандарт	стандарт		
SnP(L)_2	SnP(L)_2	3.45	1366
Смесь			
$\text{SnP(L)}_2\text{-CoP(OH}_2)_2$ (1:1)	SnP-CoP	2.94	2353
Смесь	SnP(L)_2	3.50	1366
$\text{SnP(L)}_2\text{-CoP(OH}_2)_2(2:1)$	SnP-CoP	2.92	2353
	SnP-CoP-SnP	2.61	3720

Полученные данные по коэффициентам диффузии продуктов взаимодействия SnP(L)_2 и $\text{CoP(OH}_2)_2$ в соотношении 2:1 свидетельствуют о наличии в реакционной системе всех трех возможных структур – мономера SnP(OH)_2 , димера SnP-CoP и тримера SnP-CoP-SnP , причем мономерная и димерная формы преобладают, в то время как в системе SnP(L)_2 и $\text{CoP(OH}_2)_2$ в соотношении 1:1 макроциклы главным образом находятся в виде супрамолекулярных димеров.

Процессы самосборки порфиринов Sn(IV) и Co(III) в водно-мицеллярных средах

Известно, что ионные ПАВ в водных средах образуют прямые мицеллы с внешним заряженным слоем и внутренним гидрофобным слоем. Общая форма мицелл зависит от общей концентрации детергента и ионной силы раствора. При очень высоких концентрациях детергента и высокой ионной силе мицеллы приобретают несферическую форму, что приводит к резким измене-

ниям свойств мицеллярной фазы. Было установлено, что при концентрациях СТАВ менее 0.3 моль/л мицеллы имеют преимущественно сферическую форму. Равновесие, связанное с инкапсуляцией молекул внутри мицелл, может быть выражено следующим образом: $\text{СТАВ}_N + \text{MP} \leftrightarrow \text{MP} \cdot \text{СТАВ}_N$, где N – степень агрегации.

Мицеллы ионных ПАВ, инкапсулированные различными порфириновыми молекулами, описаны ранее.^[13,15,34–37] Показано, что степень агрегации в них зависит от размера макроцикла и составляет от 100 до 200,^[14] соответственно, а критическая концентрация их мицеллообразования (ККМ), как одно из наиболее важных свойств для данного процесса, находится в пределах 10^{-4} - 10^{-3} моль/л. Если липофильные порфириновые молекулы локализируются внутри мицеллы, то вопрос о структурном расположении в мицелле катионных ПАВ анионных порфириновых молекул или, наоборот, в мицеллах анионных ПАВ катионных макроциклов, является неоднозначным. Наиболее вероятной, на наш взгляд, моделью строения иммобилизованных гидрофильными порфириновыми молекулами мицелл ПАВ является локализация макроциклов в их пограничный слой – область на границе между объемной водой и внутренней частью мицеллы, где молекулы воды взаимодействуют как с гидрофильной головной группой, так и с гидрофобным хвостом мицеллы (в виду того, что головных групп недостаточно для полного покрытия поверхности мицеллы).

Любая молекула ПАВ имеет заряженную и гидрофобную группы. Чтобы избежать непосредственного контакта с водой-растворителем гидрофобные группы молекулы детергента собираются вместе, образуя крупные мицеллы, поверхность которых составляют гидрофильные фрагменты. В растворах, содержащих порфириновые молекулы и молекулы ПАВ в концентрациях недостаточных для образования крупных мицелл, молекулы детергента собираются в малые мицеллы с открытой гидрофобной частью и для предотвращения контакта этой части с водой малые мицеллы вступают в агрегацию с несколькими (как минимум двумя) молекулами порфирина. Порфириновые макроциклы в таких молекулярных образованиях располагаются в непосредственной близости друг от друга в виде J-агрегатов, что проявляется в уширении полос поглощения в ЭСП и их батохромному смещению (Схема 2, Рисунок 15). Хотя гидрофильные порфириновые макроциклы тоже содержат гидрофобный ароматический тетрапиррольный фрагмент, но он менее гидрофобный, чем алкильные цепочки ПАВ. При увеличении концентрации ПАВ и образовании крупных мицелл, порфириновые J-агрегаты распадаются. И, в свою очередь, для уменьшения контакта с водой своей гидрофобной ароматической частью, встраиваются в пограничный слой мицелл, о чем уже отмечалось выше. Образование крупных мицелл СТАВ, иммобилизованных порфиринами ($[\text{MP} \cdot \text{СТАВ}]^{\text{Mc}}$), сопровождается повышением интенсивности и гипсохромным сдвигом полос поглощения в ЭСП по сравнению с агрегатами ($[\text{MP} \cdot \text{СТАВ}]^{\text{As}}$) (Схема 2, Рисунок 15).

Спектральные изменения, наблюдаемые при СТАВ-титровании полученных в данной работе супрамолекулярных порфириновых димеров (SnP-CoP) представлены на Рисунке 16.

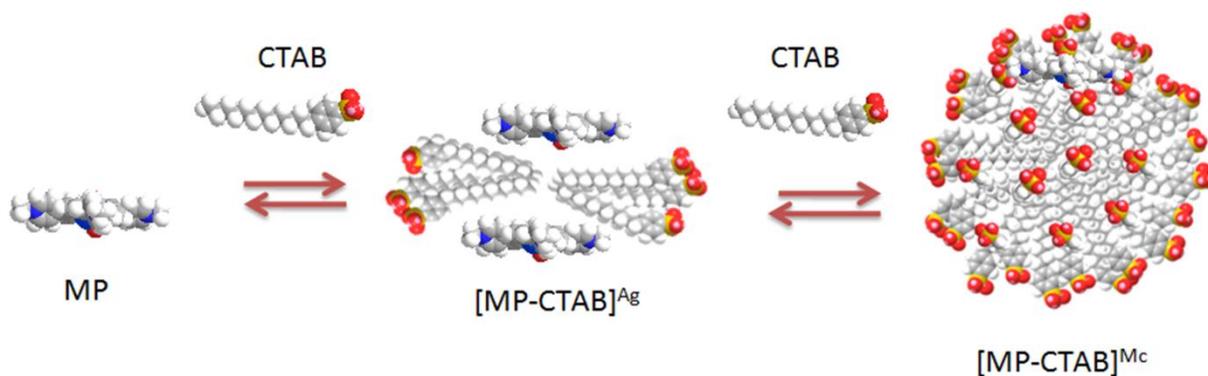


Схема 2. Схематическое представление продуктов взаимодействия тетрапиррольного макроцикла с малыми и крупными мицеллами ПАВ.

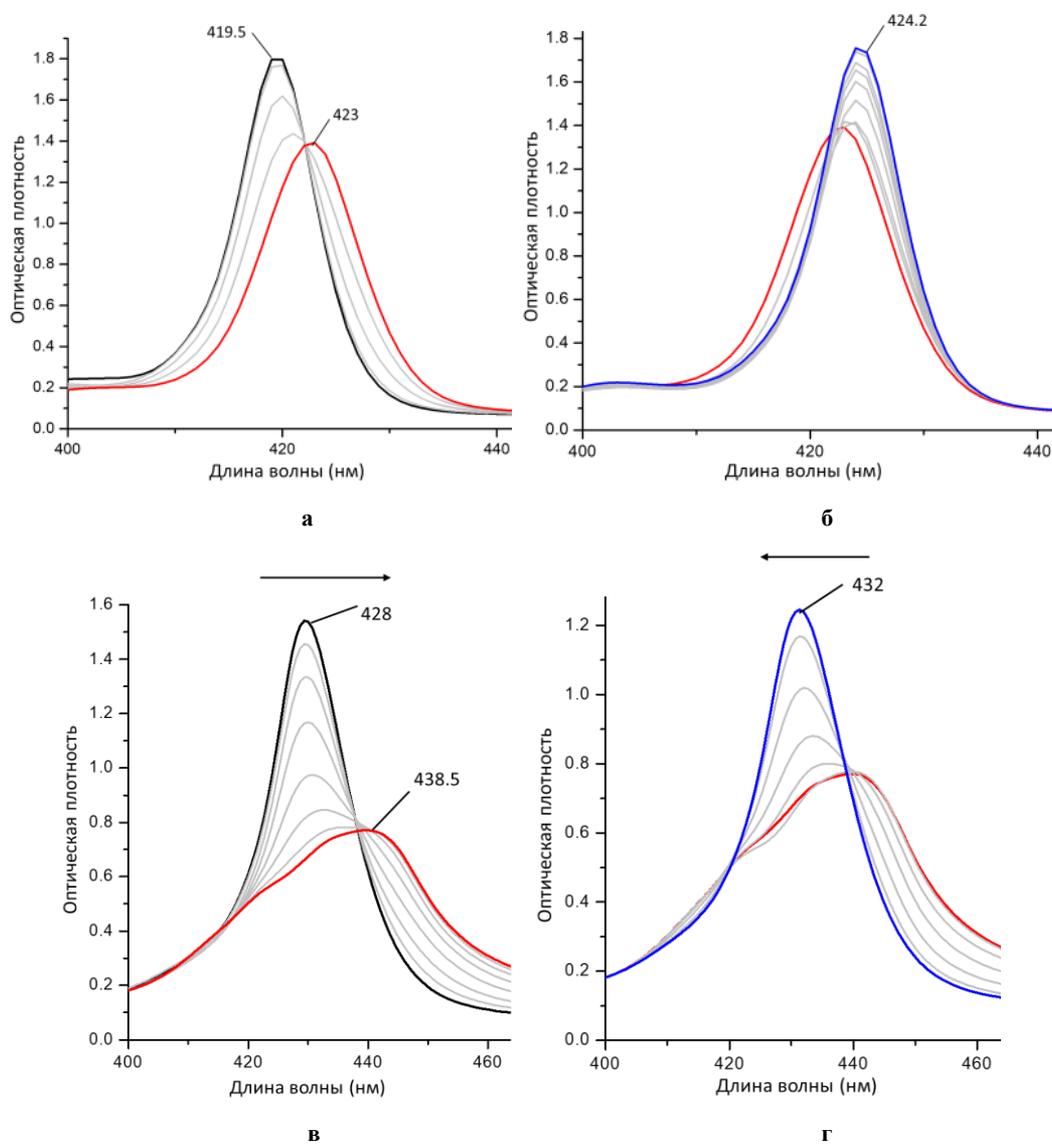


Рисунок 15. Данные спектрофотометрического СТАВ-титрования SnP(L)₂ (а-б) и CoP(L) (в-г) в фосфатном буфере pH 7.4: а) стадия образования агрегата [SnP-CTAB]^{Ag}; б) стадия образования мицеллированного SnP(L)₂ [SnP-CTAB]^{Mc}; в) стадия образования агрегата [CoP-CTAB]^{Ag}; г) стадия образования мицеллированного CoP(L) [CoP-CTAB]^{Mc}.

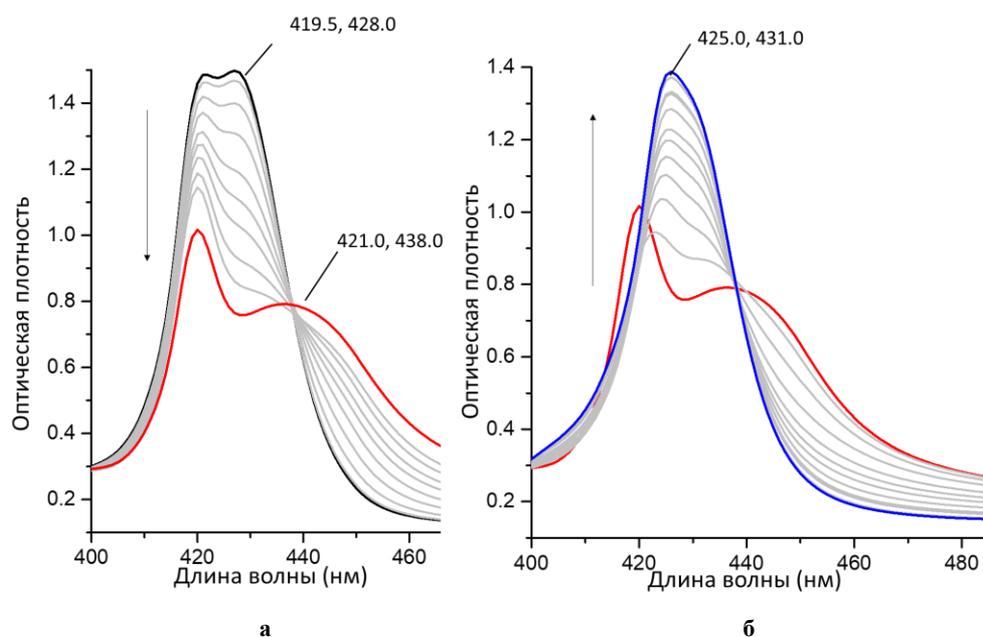


Рисунок 16. Данные спектрофотометрического СТАВ-титрования тримера CoP-SnP-CoP в фосфатном буфере $pH=7.4$: а) образование ассоциата; б) образование мицеллированного тримера CoP-SnP-CoP.

Анализ данных спектрофотометрического СТАВ-титрования супрамолекулярного тримера (Рисунок 16) позволяет предположить, что процесс взаимодействия тримера с малыми и крупными мицеллами СТАВ сопровождается диссоциацией данного супрамолекулярного комплекса на мономерные порфириновые фрагменты, каждый из которых взаимодействует с мицеллами ПАВ по отдельности. Завершающая спектральная кривая СТАВ-титрования супрамолекулярного тримера в области $Sore$ является суммарной величиной спектральных кривых, соответствующих мицеллированным мономерным порфиринам SnP(L)₂ и CoP(H₂O)₂. Аналогичная картина наблюдается и при спектрофотометрическом СТАВ-титровании супрамолекулярного димера.

На какой конкретно стадии СТАВ-титрования супрамолекулярных комплексов происходит их диссоциация (на стадии образования порфириновых ассоциатов с ПАВ, или на стадии образования крупных мицелл) однозначно ответить сложно. Однако более вероятным является предположение, что диссоциация происходит на стадии агрегации, т.к. положение второго пика полосы $Sore$ тримера больше соответствует положению полосы $Sore$ [CoP(H₂O)₂-СТАВ]^{Ag} (438 нм), чем аналогичной величине [CoP(L)-СТАВ]^{Ag} (438.5 нм).

ККМ мицелл СТАВ, иммобилизованных порфиринами Co(III) и SnP(L)₂ (как изначально в виде мономеров, так и продуктов диссоциации супрамолекулярных комплексов SnP-CoP и CoP-SnP-CoP), их агрегационные числа (количество молекул ПАВ, приходящееся на одну порфириновую молекулу или супрамолекулярный комплекс), а также размеры их гидродинамических радиусов (измеренные методом динамического светорассеяния) представлены в Таблице 2. Анализ представленных данных показывает что, размеры мицелл СТАВ (N, r) инкапсулированных мономерными порфиринами, увеличиваются в ряду [CoP(H₂O)₂-

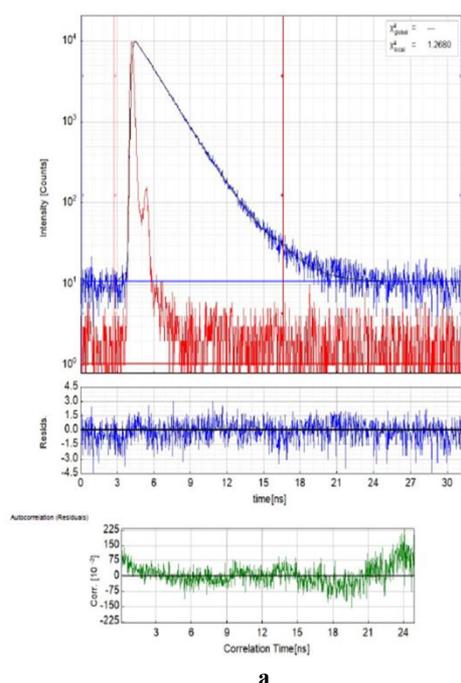
СТАВ]^{Mc} < [CoP(L)(H₂O)₂-СТАВ]^{Mc} < [SnP(L)₂-СТАВ]^{Mc}. Размеры мицеллированных продуктов диссоциации димеров и тримеров, соответствуют размерам мицелл, инкапсулированных мономерными порфиринами (Рисунок 17).

Таким образом можно сделать вывод, в отличие от водных растворов, супрамолекулярной самосборки порфиринов Co(III) и аксиальных комплексов порфиринов Sn(IV) в водно-мицеллярных растворах не наблюдается. Предварительно образованные в водных растворах супрамолекулярные порфириновые комплексы, при переходе в водно-мицеллярные системы подвергаются диссоциации и встраиванию в крупные мицеллы СТАВ. Мицеллы, которые собираются вокруг супрамолекулярных порфириновых ансамблей отличаются более крупными размерами, чем мицеллы, инкапсулированные мономерными порфириновыми молекулами.

Таблица 2. Критические концентрации мицеллообразования СТАВ, инкапсулированные порфириновыми молекулами, степень агрегации (N) и их гидродинамические радиусы (нм).

Соединение (C, моль/л)	ККМ, моль/л	N	r, нм
CoP(H ₂ O) ₂ ^[13] 8.2·10 ⁻⁶	8.6·10 ⁻⁴	105	10.1
CoP(L)(H ₂ O) ₂ 8.2·10 ⁻⁶	1.3·10 ⁻³	158	12.5
SnP(L) ₂ 8.6·10 ⁻⁶	2.1·10 ⁻³	240	15.8
[CoP-SnP]-дис. 8.4·10 ⁻⁶	1.46·10 ⁻³	170*	
[CoP-SnP-CoP]-дис. 8.6·10 ⁻⁶	1.29·10 ⁻³	150*	

* усред. значение



Parameter	Value	Δ	δ
A_1 [kCnts/Chnl]	12.463	± 0.020	0.2%
τ_1 [ns]	1.7690	± 0.0025	0.1%
I_1 [kCnts]	881.9	± 1.3	0.1%
Bkg _{Dec} [kCnts]	0.0108	± 0.0001	0.6%
Bkg _{IRF} [Cnts/Chnl]	1.053	± 0.069	6.5%
Shift _{IRF} [ps]	2.19	± 0.74	34%
T_{AVIR} [ns]	1.7690	± 0.0025	0.1%

Parameter	Value	Δ	δ
A_1 [kCnts/Chnl]	12.929	± 0.034	0.3%
τ_1 [ns]	1.3629	± 0.0076	0.6%
I_1 [kCnts]	613.1	± 3.5	0.6%
Bkg _{Dec} [kCnts]	0.0046	± 0.0003	6.2%
Bkg _{IRF} [Cnts/Chnl]	-0.65	± 0.58	89%
Shift _{IRF} [ps]	-10.35	± 0.68	6.5%
T_{AVIR} [ns]	1.3629	± 0.0082	0.6%

Parameter	Value	Δ	δ
A_1 [kCnts/Chnl]	33.44	± 0.95	2.8%
τ_1 [ns]	0.198	± 0.0061	6.3%
I_1 [kCnts]	128	± 12	9.0%
Bkg _{Dec} [kCnts]	0.0014	± 0.0007	46%
Bkg _{IRF} [Cnts/Chnl]	2.40	± 0.26	11%
Shift _{IRF} [ps]	-25.72	± 0.50	1.9%
T_{AVIR} [ns]	0.198	± 0.015	7.2%

Рисунок 18. Кривая затухания флуоресценции SnP(OH)₂ (а); Подобранные параметры для: SnP(OH)₂ (б); SnP(L)₂ (в) и [SnP(L)₂-CTAB]^{Ag} (г) в фосф. буф. при pH = 7.4, λ_{ex} = 420 нм.

В случае флуоресцентного СТАВ-титрования мономерных SnP(L)₂ также проявляются две ступени. Первая ступень, соответствующая образованию порфириновых ассоциатов с малыми мицеллами СТАВ, сопровождается тушением флуоресценции порфирина Sn(IV). Вторая ступень, соответствующая образованию крупных мицелл с локализованными в них порфириновыми макроциклами, сопровождается усилением флуоресценции (Таблица 3).

Заключение

Результатом самосборки гидрофильных порфиринов Sn(IV) и Co(III) в фосфатном буфере (pH 7.4) являются супрамолекулярные димеры [порфирилат Co(III) - порфирилат Sn(IV)] и тримеры [порфирилат Co(III) - порфирилат Sn(IV) - порфирилат Co(III)]. Методами одно- и двумерной ¹H ЯМР и диффузионно-упорядоченной DOSY-спектроскопии установлено строение образующихся супрамолекулярных ансамблей, определены их коэффициенты диффузии и молярные массы. Методами электронной спектроскопии поглощения и флуоресценции, а также динамического светорассеяния изучены процессы взаимодействия мономерных порфиринов и их супрамолекулярных комплексов с мицеллами СТАВ. Показано, что порфирилаты Co(III) и Sn(IV) в водно-мицеллярных растворах локализуются в пограничном слое крупных мицелл СТАВ. Определены размеры образующихся агрегатов и исследованы их спектрально-люминесцентные свойства. Выявлено и обсуждено изменение времени жизни флуоресценции Sn(IV)-порфириновых фрагментов при их самосборке с порфирилатами Co(III) в водных и водно-мицеллярных средах.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-23-00018) с привлечением оборудования центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

References

- Zhang B., Sun L. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2216–2264, DOI: 10.1039/C8CS00897C.
- Whang D.R., Apaydin D.H. *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 148–160, DOI: 10.1002/cptc.201700163.
- Dalle K.E., Warnan J., Leung J.J., Reuillard B., Karmel I.S., Reisner E. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2752–2875, DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00392.
- Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D., Yakushev A.A., Tomilova L.G., Dubinina T.V., Tsivadze A.Yu., Gorbunova Y.G., Martynov A.G. *et al. Macroheterocycles* **2020**, *13*, 311–467, DOI: 10.6060/mhc200814k.
- Fukuzumi S., Lee Y., Nam W. *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 121–135, DOI: 10.1002/cptc.201700146.
- El-Khouly M.E., El-Mohsawy E., Fukuzumi S. *J. Photochem. Photobiol.* **2017**, *31*, 36–83, DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2017.02.001.
- Fukuzumi S., Lee Y.-M., Nam W. *Biochem. Soc. Trans.* **2018**, *46*, 1279–1288, DOI: 10.1042/BST20170298.
- Webb S.J., Sanders J.K.M. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5912–5919, DOI: 10.1021/ic000411g.
- Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. *Macroheterocycles* **2013**, *6*, 67–73, DOI: 10.6060/mhc130226m.
- Mamardashvili G.M., Kulikova O.M., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. *Macroheterocycles* **2013**, *6*, 323–326, DOI: 10.6060/mhc131266m.
- Chizhova N.V., Mamardashvili G.M., Dmitrieva O.A., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. *Macroheterocycles* **2019**, *12*, 364–369, DOI: 10.6060/mhc190556m.

12. Mamardashvili G.M., Maltceva O.V., Lazovskiy D.A., Khodov I.A., Borovkov V., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. *J. Mol. Liq.* **2019**, 277, 1047–1053, DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.118.
13. Mamardashvili G.M., Kaigorodova E.Yu., Khodov I.A., Scheblykin I., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. *J. Mol. Liq.* **2019**, 293, 111471, DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111471.
14. Mamardashvili G.M., Kaigorodova E.Yu., Simonova O.R., Lazovskiy D.A., Mamardashvili N.Z. *J. Mol. Liq.* **2020**, 318, 113988, DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113988.
15. Mamardashvili G., Kaigorodova E., Dmitrieva O., Koifman O., Mamardashvili N. *Molecules* **2021**, 26, 868, DOI: 10.3390/molecules26040868.
16. Mamardashvili G.M., Kaigorodova E. Yu., Lebedev I.S., Khodov I.A., Mamardashvili N.Z. *Inorg. Chim. Acta* **2022**, 538, 120972, DOI: 10.1016/j.ica.2022.120972.
17. Kaigorodova E.Yu., Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Z. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2022**, 26, 355–366, DOI: 10.1142/S1088424622500262.
18. Zhang Y., Wang H., Yang R. *Sensors* **2007**, 7, 410–419, DOI: 10.3390/s7030410.
19. Herrmann O., Mehdi S.H., Corsini A. *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 1084–1087, DOI: 10.1139/v78-184.
20. Mamardashvili G.M., Lazovskiy D.A., Maltceva O.V., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. *Inorg. Chim. Acta* **2019**, 486, 468–475, DOI: 10.1016/j.ica.2018.11.003.
21. Ghiggino K.P., Hutchison J.A., Langford S.J., Latter M.J., Lee M.A.P., Lowenstern, P.R., Scholes, C., Takezaki, M., Wilman B.E. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 805–813, DOI: 10.1002/adfm.200600948.
22. Lazarides T., Kuhri S., Charalambidis G., Panda M.K., Guldi D.M., Coutsolelos A.G. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 4193–4204, DOI: 10.1021/ic2026472.
23. Ashley K.R., Leipoldt J.G. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2326–2333, DOI: 10.1021/ic50221a076.
24. Hambright P., Langley R. *J. Inorg. Biochem.* **1988**, 32, 197–205, DOI: 10.1016/0162-0134(88)80027-8.
25. Khodov I.A., Alper G.A., Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh. *J. Mol. Struct.* **2015**, 1099, 174–180, DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.06.062.
26. Watanabe H., Kamatani Y., Tamiaki H. *Chem. Asian J.* **2017**, 12, 759–767, DOI: 10.1002/asia.201700015.
27. Efimov S.V., Zgadzay Yu.O., Tarasova N.B., Klochkov V.V. *Eur. Biophys. J.* **2018**, 47, 881–889, DOI: 10.1007/s00249-018-1310-6.
28. Nikitina L.E., Pavelyev R.S., Startseva V.A., Kiselev S.V., Galiullina L.F., Aganova O.V., Timerova A.F., Boichuk S.V., Azizova Z.R., Klochkov V.V., *et al. J. Mol. Liq.* **2020**, 301, 112366, DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112366.
29. Maltceva O., Mamardashvili G., Khodov I., Lazovskiy D., Khodova V., Krest'yaninov M. *Supramol. Chem.* **2017**, 29, 360–369, DOI: 10.1080/10610278.2016.1238473.
30. Barton R.H., Waterman D., Bonner F.W., Holmes E., Clarke R. *Mol. Biosyst.* **2010**, 6, 215, doi:10.1039/b907021d.
31. Hürlimann M.D., Griffin D.D. *J. Magn. Reson.* **2000**, 143, 120–135, DOI: 10.1006/jmre.1999.1967.
32. Jarenwattananon N.N., Bouchard L.-S. *J. Chem. Phys.* **2018**, 149, 084304, DOI: 10.1063/1.5043495.
33. Khodov I.A. *Macroheterocycles* **2017**, 10, 313–316, DOI: 10.6060/mhc170200k.
34. Gandini S.C.M., Yushmanov V.E., Borissevitch I.E., Tabak M. *Langmuir* **1999**, 15, 6233–6243, DOI: 10.1021/la990108w.
35. Maiti N.C., Mazumdar S., Periasamy N. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1528–1538, DOI: 10.1021/jp9723372.
36. Gandini S.C.M., Yushmanov V.E., Tabak M. *J. Inorg. Biochem.* **2001**, 85, 263–277, DOI: 10.1016/S0162-0134(01)00211-2.
37. Maiti N.C., Mazumdar S., Periasamy N. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10708–10715, DOI: 10.1021/j100027a006.

Received 02.02.2023

Accepted 15.03.2023