

УДК 544.525

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕМИНА И ЦИНКОВОГО ПОРФИРИНА С ГЕКСАМОЛИБДЕНОНИКЕЛАТОМ НАТРИЯ

© 2025 г. И. В. Клименко^{1*}, Е. В. Китушина^{1,2}, А. В. Орешкина², А. В. Лобанов^{1,2}

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский педагогический государственный университет, Институт биологии и химии, Москва, Россия

*E-mail: inna@deom.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 26.03.2024

После доработки 24.04.2024

Принята в печать 20.05.2024

Методами электронной абсорбционной спектроскопии и спектрофлуориметрии рассмотрено взаимодействие гемина и Zn(II)-комплекса тетра(4-пиридил)порфирина (ZnТПП) с гексамолибденоникелат-анионами в водной среде. Различия в спектральном поведении двух металлопорфиринов при взаимодействии с гетерополисоединениями связаны с различиями в структуре данных порфиринов. В электронных спектрах поглощения либо проявляется трансформация полос, характерных для поглощения порфиринов, либо обнаруживаются новые полосы, свидетельствующие об образовании гибридных органо-неорганических комплексов. Для ZnТПП также наблюдается тушение флуоресценции, преимущественно статического типа, что также указывает на образование гибридных комплексов. Проведена оценка способности связывания системы ZnТПП – кристаллогидрат гексамолибденоникелата натрия (ГМН), а также оценка стабильности полученного гибридного комплекса. Результаты исследования будут полезны при создании методом молекулярного проектирования гибридных комплексов с целью дальнейшего их использования в различных медико-биологических приложениях.

Ключевые слова: гетерополисоединения, порфирины, электронные спектры поглощения, флуоресценция, константа связывания.

DOI: 10.31857/S0207401X25020082

1. ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия порфиринов и их комплексов с металлами благодаря их широкому распространению в природе и большому практическому значению представляет собой актуальный раздел химической физики тетрапиррольных соединений (ТС). Молекулы производных ТС, в том числе производные порфирина, обладают макроциклической ароматической сопряженной системой связанных π -орбиталей, которая обеспечивает делокализацию электронов по макроциклу. Характерными особенностями данной системы являются наличие разветвления и присутствие гетероатомов в цепях сопряжения [1–5]. Молекулы порфиринов участвуют в ряде важных биологических процессов, включая перенос кислорода и фотосинтез, а также применяются в таких областях, как флуоресцентная визуализация и биомедицина [6]. Модификация порфиринов по периферии и по координационному центру позволяет

получать системы самого разнообразного строения, которые в настоящее время используются как препараты для фотодинамической терапии и медицинской диагностики [7–11].

Присутствие в составе молекул порфиринов и их металлокомплексов ряда фрагментов для взаимодействия и связывания, например неподделенных электронных пар гетероатомов, электронных вакансий центрального катиона металла и функциональных групп периферических заместителей, предоставляет широкие возможности для образования гибридных структур с участием других молекул [12, 13]. Данная особенность может быть использована для преодоления достаточно существенного недостатка ТС – их ограниченной растворимости в воде в тех случаях, когда необходимость водной среды является принципиальной. Вспомогательными веществами-солюбилизаторами могут служить растворимые в воде соединения, например наноразмерные углеродные

материалы, в том числе бескислородный графен [14] или неорганические вещества, такие как гетерополисоединения (ГПС) [15, 16].

Гетерополисоединения представляют собой класс неорганических кислот и их солей, содержащих десятки атомов кислорода, а также атомы переходных металлов, с общей формулой $\text{Kat}[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где Kat – катионы неорганической или органической природы; X – никель, марганец или медь; M – вольфрам, молибден, ванадий, ниобий, тантал или смесь этих элементов в высшей степени окисления [17]. Данные атомы образуют различные наноразмерные многозарядные частицы. Молекулы и анионы ГПС обладают характерными особенностями строения, а также специфическими физико-химическими свойствами. В твердом состоянии ГПС обычно представляют собой кристаллогидраты переменного состава, полностью или частично зависящего от параметров окружающей среды, прежде всего температуры и влажности. Известно и широко описано применение ГПС для синтеза различных органических веществ, а также при изготовлении гетерогенных и гомогенных катализаторов процесса селективного окисления углеводородов. Благодаря своим свойствам ГПС могут входить в состав фотохромных материалов, протонных проводников и фармакологических препаратов. Особый интерес в настоящее время вызывает использование ГПС в биомедицинских направлениях [18], в том числе в качестве компонентов препаратов с антивирусной активностью [19].

Следует отметить, что идея получения гибридного органо-неорганического комплекса на основе ГПС и порфиринов представляет интерес по нескольким причинам. Во-первых, создание таких структур позволит солюбилизовать порфирины в водной среде, моделирующей биологическое окружение в живом организме. В таких комплексах порфирин оказывается в составе наноразмерных частиц, что создает новые возможности для доставки действующего вещества в биологические клетки организма в норме и при патологии. Кроме того, в данном случае имеется возможность совмещения биологической активности индивидуальных ГПС и порфирина, а также контроля физико-химических и биологических свойств полученной гибридной системы.

В настоящей работе рассмотрена возможность использования кристаллогидрата гексамолибде-

ноникелата натрия $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ГМН) в качестве наноразмерных анионов ГПС, способных образовывать в водных и физиологических растворах гибридные комплексы с ТС. В качестве ТС были выбраны: 1) природный порфирин гемин – комплекс железа(III) с протопорфирином(IX) (FeПП), являющийся одним из наиболее известных представителей порфиринов, и 2) синтетический комплекс цинка(II) с тетра(4-пиридил)порфирином (ZnТПП). Известно, что молекулы FeПП генерируют образование в воде активных форм кислорода (совокупность взаимно превращающихся высокорекреационноспособных форм кислорода, а именно синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ и других активных форм: супероксида анион-радикала O_2^- , гидроксильного радикала OH^\bullet и перекиси водорода H_2O_2), обеспечивая бактерицидный эффект [20, 21]. Гемин также широко применяют в фармакологии при создании препаратов, корректирующих дефицит гемоглобина. Цинковые комплексы ТС обладают противовоспалительными и противоаллергическими свойствами и могут применяться в качестве компонентов тераностических препаратов, обеспечивающих направленную доставку лекарственных соединений, раннюю диагностику и лечение в таких областях, как фотомедицина и фотобиология [22, 23].

Благодаря наличию у порфириновых макрогетероциклов интенсивных полос поглощения в видимом диапазоне и полос флуоресценции, характерных для d^0 - и d^{10} -металлокомплексов, для выявления межмолекулярных взаимодействий и влияния растворителя успешно используются методы электронной абсорбционной спектроскопии и спектрофлуориметрии [24–29]. В данной работе эти спектральные методы были применены для установления возможности образования гибридных органо-неорганических структур на основе ГМН и металлопорфиринов, исследования процесса взаимодействия компонентов гибридной системы, а также определения влияния жидкой среды на процесс образования гибридов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в процессе синтеза гибридных структур были использованы следующие вещества: ГМН, полученный по методике из работы [30] с незначительными модификациями; FeПП (гемин, содержащий ион Fe^{3+} и координирующий экс-

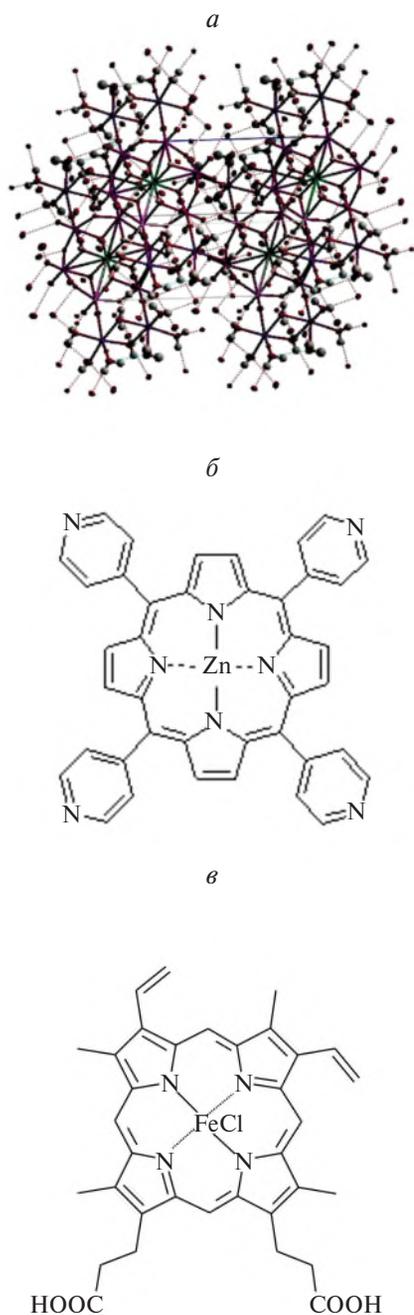


Рис. 1. Структура ГПС (а), ZnТПП (б) и FeПП (в).

трилиганд Cl^-), выделенный описанным ранее способом [31] из сгустков свиной крови, подвергнутой кавитационной обработке; ZnТПП (Zn(II)-комплекс тетра(4-пиридил)порфирина производства компании Sigma-Aldrich (USA) (рис. 1).

Гибридные системы получали методом титрования при последовательном добавлении к 2 мл исходного водного раствора ГМН с концентрацией $C = 10^{-5}$ моль/л 0.1–2 мл раствора FeПП ($C = 10^{-5}$ моль/л) или ZnТПП ($C = 10^{-5}$ моль/л) в дважды перегнанном *N, N*-диметилформамиде

(DMFA) производства компании Реахим (Россия), а также при добавлении к 2 мл ZnТПП ($C = 10^{-5}$ моль/л) методом титрования 0.1–4 мл раствора ГМН ($C = 10^{-5}$ моль/л). Контрольными служили эксперименты, в которых при смешении компонентов вместо одного из растворов брали чистый растворитель (в аналогичных объемных соотношениях).

Регистрацию электронных спектров поглощения в диапазоне длин волн 200–900 нм проводили с помощью UV–VIS спектрофотометра TU-1901 фирмы “Beijing Purkinje General Instrument Co., Ltd” (China). Анализ плохо разрешенных спектров поглощения проводили на основе разложения его на гауссовы составляющие. Запись спектров флуоресценции в диапазоне 400–860 нм осуществляли с использованием спектрофлуориметра “Флюорат-02-Панорама” компании “Люмэкс” (Санкт-Петербург, Россия). Длина волны возбуждения $\lambda = 430$ нм. Все измерения проводили при 20 °С в стандартных кварцевых кюветках К-10 с длиной оптического пути 1 см.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены электронные спектры поглощения ГМН, FeПП и ZnТПП, зарегистрированные в различных условиях. Спектр поглощения ГМН не содержит полос в видимой области; поглощение наблюдается в ближнем УФ-диапазоне (рис. 2а) как в дистиллированной воде, так и в воде с добавкой DMFA. В последнем случае FeПП имеет полосу поглощения при ~ 323 нм и характерный пик полосы $Soret$ (B -полоса) при ~ 395 нм. Для смеси ГМН и FeПП в системе растворителей вода – DMFA сохраняется поглощение FeПП при ~ 323 и ~ 395 нм, однако наблюдаемый спектр не является суперпозицией спектров индивидуальных ГМН и FeПП. Проявляющаяся особенность может указывать на стабилизацию FeПП в водной среде и взаимодействие электронных систем неорганического и органического компонентов. В отсутствие ГМН в спектре FeПП в системе вода – DMFA наблюдается существенно уширенная полоса поглощения в диапазоне длин волн 300–500 нм, что свидетельствует об агрегации FeПП в этих условиях.

Электронные спектры поглощения цинкового комплекса порфирина ZnТПП в отсутствие и в присутствии ГПС приведены на рис 2б. Известно, что положения максимумов интенсивно-

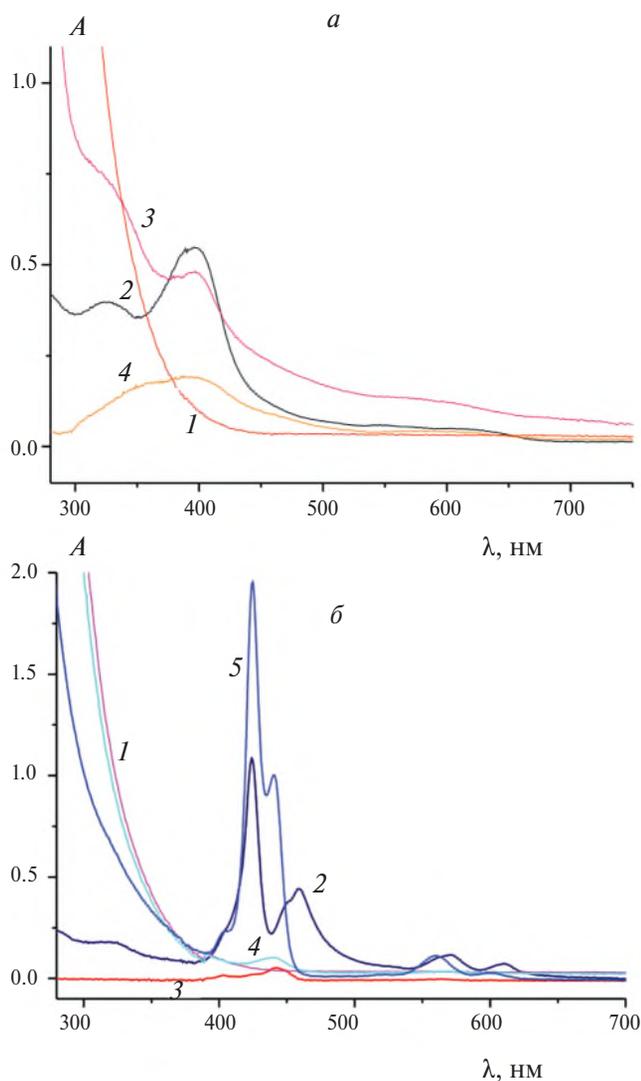


Рис. 2. Электронные спектры поглощения ГМН и порфиринов: *a* – спектры ГМН (10^{-5} моль/л) в воде (1), FePP (10^{-5} моль/л) в ДМФА (2), ГМН (10^{-5} моль/л) и FePP (10^{-5} моль/л) в системе вода–ДМФА в соотношении 1:1 (3), FePP (10^{-5} моль/л) в системе вода–ДМФА в соотношении 1:1 (4); *б* – спектры ГМН (10^{-5} моль/л) в воде (1), ZnТПП (10^{-5} моль/л) в ДМФА (2), ZnТПП (10^{-5} моль/л) в системе вода – ДМФА в соотношении 1:1 (3), ГМН (10^{-5} моль/л) и ZnТПП (10^{-6} моль/л) в системе вода – ДМФА в соотношении 1:1 (4), ГМН (10^{-5} моль/л) и ZnТПП (10^{-5} моль/л) в системе вода – ДМФА в соотношении 1:1 (5).

стей полос чувствительны к длине сопряжения в порфириновом кольце [32]. В нашем случае в среде чистого ДМФА в спектре ZnТПП наблюдается полоса Core с максимумом при ~ 424 нм, *Q*-полосы малой интенсивности в области 550–650 нм, а также дополнительная полоса при ~ 459 нм, относящаяся, по-видимому, к молекулярным агрегатам (димерам) порфирина. Согласно изложенному в работе [33], эти агрегаты

можно отнести к фотоактивным *J*-агрегатам, образующимся по типу “край к краю” (edge to edge). Колебания в области *Q*(0,1), соответствующие в спектре поглощения максимуму при ~ 571 нм, более интенсивны, чем при *Q*(0,0) с максимумом при ~ 611 нм. Появление всех этих полос в спектре поглощения ZnТПП, так же как и в случае с FeПП, связано с циклической делокализацией электронов в порфириновом кольце и приписывается $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в первое ($S_0 \rightarrow S_2$) и второе ($S_0 \rightarrow S_1$) возбужденные состояния, проявляющиеся в спектре поглощения в виде полос Core (*B*-полоса) и *Q* соответственно [34].

При переходе от ДМФА к системе вода–ДМФА в соотношении 1:1 (рис. 2б, кривая 3) полосы поглощения в электронном спектре ZnТПП практически исчезают, что говорит о значительной агрегации порфирина в присутствии воды. В течение суток в этой системе происходит выпадение порфирина в осадок.

Иным образом обстоит дело в случае, когда в водной среде присутствуют анионы ГМН. В такой системе компонентов, при концентрациях ГМН и ZnТПП, равных 10^{-5} моль/л, ZnТПП имеет электронный спектр, характерный для преимущественно существующей в этих условиях молекулярной формы порфирина (рис. 2б, кривая 5), вероятно, стабилизированной взаимодействием с ГМН, с максимумом полосы Core при ~ 425 нм. При этом происходит небольшой гипсохромный сдвиг *Q*-полос, свидетельствующий о влиянии различных молекулярных взаимодействий на формирование молекулярной упаковки в агрегатах вследствие введения в систему ГМН. Кроме того, в спектре присутствует новый пик при ~ 440 нм, возможно являющийся критерием образования комплекса, возникающего благодаря эффекту связывания с ГМН. При концентрации ZnТПП, на порядок меньшей, чем концентрация ГМН (рис. 2б, кривая 4), происходят изменение спектра поглощения с уменьшением количества максимумов поглощения и значительное уменьшение интенсивности поглощения ZnТПП, свидетельствующее об уменьшении количества мономеров в системе.

Данные, полученные из спектров поглощения системы ZnТПП–ГМН, подтверждаются спектрами флуоресценции, представленными на рис. 3. Спектр флуоресценции ZnТПП состоит из двух расположенных вместе интенсивных эмиссионных максимумов при ~ 604 ($I_{\text{фл } 1}$) и ~ 658 нм

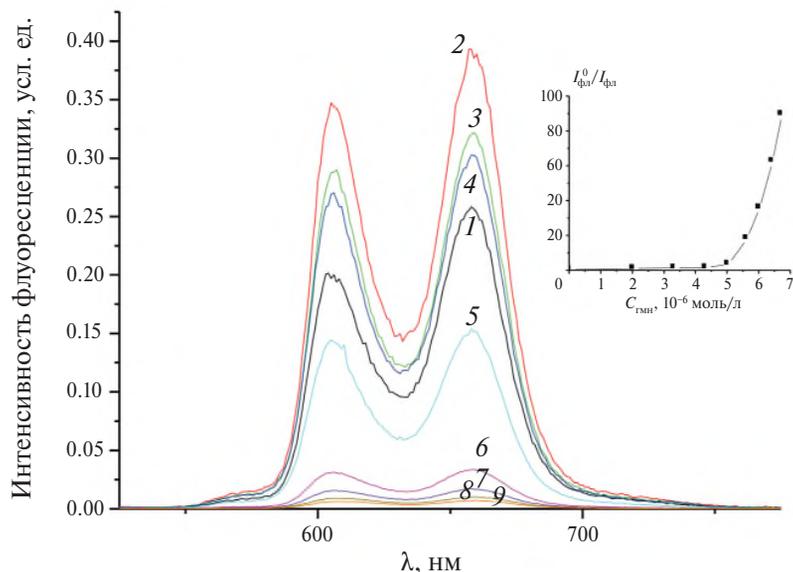


Рис. 3. Спектры флуоресценции ZnТПП в ДМФА при титровании раствором ГМН в воде (10^{-5} моль/л); $C_{\text{ZnТПП}}$ в системе: 1 – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (без добавления ГМН); 2 – $8 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 3 – $6.7 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 4 – $5.7 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 5 – $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 6 – $4.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 7 – $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 8 – $3.6 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 9 – $3.3 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $\lambda_{\text{ex}} = 430$ нм. На вставке – график для расчета константы Штерна–Фольмера, где $I_{\text{фл}}^0$ и $I_{\text{фл}}$ – интенсивности флуоресценции в отсутствие и в присутствии тушителя соответственно.

($I_{\text{фл}2}$) со слабо выраженным плечом в области коротких длин волн. Известно, что положение и интенсивность полос зависят от полярности растворителя. Полярный апротонный растворитель ДМФА взаимодействует с центральным катионом металла макроцикла порфиринов через двойной связанный атом кислорода, что объясняет его высокую способность к сольватации. Также высокая растворяющая способность ДМФА может быть вызвана его донорно-акцепторными свойствами [35]. В нашем случае положение максимумов интенсивностей флуоресценции практически не меняется в зависимости от состава среды, что свидетельствует об одинаковой полярности растворителя в образцах.

При добавлении методом титрования раствора ГМН в воде в раствор ZnТПП в ДМФА и уменьшении концентрации ZnТПП в системе сначала происходит возгорание флуоресценции ZnТПП с последующим тушением (при концентрациях ZnТПП в системе $C = 6 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и достижением значения интенсивности флуоресценции $I_{\text{фл}}$, равного значению $I_{\text{фл}}$ раствора ZnТПП в ДМФА (без ГМН) при $C_{\text{ZnТПП}} = 6 \cdot 10^{-6}$ моль/л, далее называемой пороговой концентрацией. При дальнейшем титровании системы ZnТПП–ДМФА раствором ГМН–вода ($C_{\text{ZnТПП}} = 3 \cdot 10^{-6} \div 6 \cdot 10^{-6}$ моль/л) флуоресценция ZnТПП тушится практически полностью.

Из рис. 3 также видно, что эффективность процесса тушения зависит от концентрации ГМН в системе и увеличивается с ростом концентрации последнего. При этом соотношение интенсивностей максимумов флуоресценции $I_{\text{фл}1}/I_{\text{фл}2}$ внутри систем сначала, до достижения пороговой концентрации $C_{\text{ZnТПП}} = 6 \cdot 10^{-6}$ моль/л, увеличивается с ростом количества ГМН и воды в системе (от значения 0.77 до 0.91), а затем, при дальнейшем титровании системы раствором ГМН, остается неизменным.

То есть первое добавление к раствору ZnТПП небольшого количества ГМН (первое титрование) приводит к резкому увеличению интенсивности флуоресценции, связанному, вероятно, с увеличением количества мономолекулярной формы ZnТПП при малых дозах ГМН в системе, уменьшением количества димеров (J -агрегатов) и предотвращением агрегации ZnТПП в присутствии воды. Тушение флуоресценции ZnТПП (до его пороговой концентрации) при увеличении количества ГМН в системе может происходить за счет образования комплекса ZnТПП–ГМН и структурных перестроек молекул ZnТПП в его составе.

Взаимодействие между молекулами флуорофора и тушителя может происходить как при статическом, так и при динамическом тушении, причем в первом случае происходит образование

нефлуоресцирующего комплекса. Известно, что взаимодействие порфиринов с неорганическими ионами приводит к тушению флуоресценции, происходящему за счет переноса энергии от флуорофора к молекулам тушителя. В нашем случае, при малых концентрациях ГМН в системе, в качестве механизма тушения флуоресценции ZnТПП также можно предположить перенос электрона от молекулы фотовозбужденного ZnТПП к ГМН. Альтернативный тип тушения по механизму переноса энергии для данной пары соединений невозможен, поскольку в спектре поглощения ГМН нет полос, перекрывающихся с полосами флуоресценции ZnТПП.

Дальнейшее тушение флуоресценции ZnТПП (при $C_{\text{ZnТПП}} = 3 \cdot 10^{-6} \div 6 \cdot 10^{-6}$ моль/л) при последующем увеличении концентрации ГМН в системе может происходить как за счет комплексообразования (концентрационное статическое тушение, связанное с образованием в присутствии большого количества воды нелюминесцирующих димеров и более крупных Н-агрегатов ZnТПП), так и, возможно, за счет увеличения количества молекул ГМН с “тяжелыми” атомами, действующих как динамические тушители. Данный тип тушения флуоресценции благодаря внешним тяжелым атомам, входящим в состав ГМН, может быть результатом интеркомбинационной конверсии в возбужденное триплетное состояние за счет усиления спин-орбитального взаимодействия возбужденного в синглетном состоянии флуорофора ZnТПП и ГМН.

Данные, представленные на вставке к рис. 3 в координатах для расчета константы Штерна–Фольмера K_{sv} , свидетельствуют о наличии в исследуемой системе двух этапов тушения флуоресценции. Следует заметить, что точка $I_{\text{фл}}^0$ (при концентрации тушителя в системе $C_{\text{ГМН}} = 0$ и $C_{\text{ZnТПП}} = 10^{-5}$ моль/л) была получена методом аппроксимации зависимости интенсивности флуоресценции $I_{\text{фл}}$ системы на длине волны $\lambda = 658$ нм от концентрации ZnТПП $C_{\text{ZnТПП}}$ (рис. 3), так как в наших экспериментах кривая I на рис. 3 соответствует ZnТПП в димеризованном состоянии, а не в виде мономера. Последнее подтверждается наличием максимума поглощения при ~ 459 нм в спектре поглощения ZnТПП (рис. 2б).

По углу наклона полученной кривой (вставка к рис. 3) были оценены значения K_{sv} . На первом этапе, до $C_{\text{ГМН}} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, константа K_{sv} ока-

залась $\sim 2.7 \cdot 10^5$ л/моль, на втором она составляла $\sim 4.9 \cdot 10^7$ л/моль. Естественно, что чем больше K_{sv} в уравнении Штерна–Фольмера, тем сильнее тушение флуоресценции. По формуле $k_q = K_{\text{sv}}/\tau_0$, где k_q – бимолекулярная константа скорости тушения, а τ_0 – среднее время жизни флуорофора (ZnТПП) в возбужденном состоянии, равное 10^{-8} с [36], рассчитаны значения k_q , равные $2.7 \cdot 10^{13}$ и $4.9 \cdot 10^{15}$ л/(моль·с), соответственно. Согласно изложенному в работах [37, 38], значение k_q большее, чем $2 \cdot 10^{10}$ л/(моль·с), свидетельствует о том, что вероятный механизм тушения флуоресценции в нашем случае обусловлен не динамическими столкновениями, а образованием комплекса.

Ключевым фактором использования супрамолекулярных гибридных комплексов в качестве фармакологических препаратов является способность их составляющих связываться и сохранять полученную в результате связывания структуру в стабильном состоянии. Для оценки стабильности полученного комплекса и способности связывания составляющих системы ZnТПП–ГМН, из спектров поглощения (рис. 4) с использованием соотношения Бенези–Хильдебранда [39–42], согласно уравнению (1), была определена константа связывания K_b :

$$\log \frac{A_i - A_0}{A_f - A_0} = \log[C] + \log K_b, \quad (1)$$

где A_i , A_0 и A_f – поглощение для промежуточной, начальной (в отсутствие ГМН при $C_{\text{ZnТПП}} = 10^{-5}$ моль/л) и конечной точек (A_0 получена методом аппроксимации зависимости интенсивности поглощения системы ZnТПП–ДМФА при добавлении раствора ГМН–вода на длине волны поглощения $\lambda = 424$ нм), а $[C]$ представляет собой концентрацию добавленного компонента (ГМН). Константу связывания K_b определяли путем спрямления кривой титрования в линеаризующих координатах, где

$$y = \log \frac{A_i - A_0}{A_f - A_0}, \quad x = \log[C].$$

С учетом полученных при скорректированном коэффициенте детерминации $R_{\text{adj}}^2 = 0.9865$ уравнения прямой $y = 2.77x + 14.3747$ и значения отсекаемого на координатной оси x отрезка (вставка на рис. 4) рассчитана $K_b = 10^{14.3747} = 2.36 \cdot 10^{14}$ л/моль. Данное высокое значение K_b

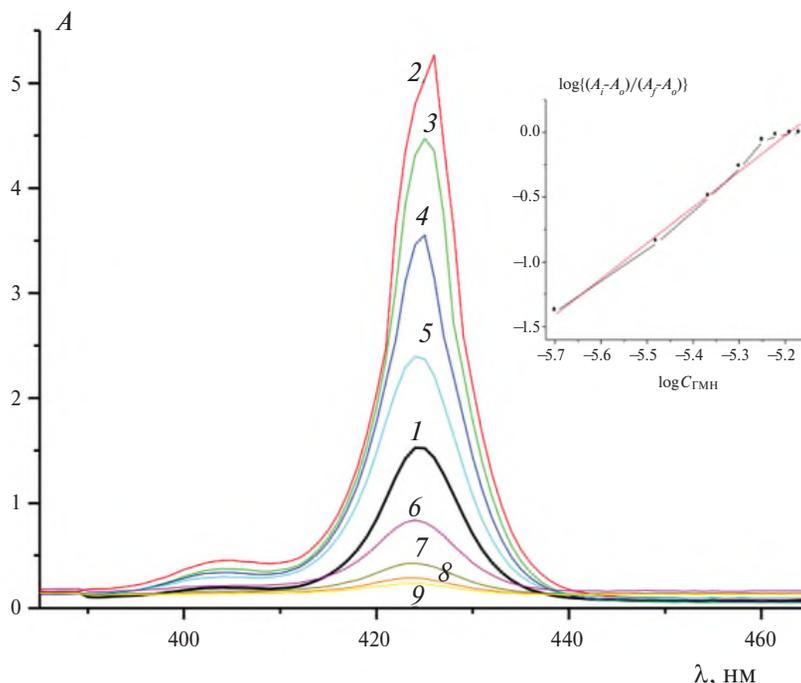


Рис. 4. Спектры поглощения ZnТПП в ДМФА при титровании раствором ГМН в воде (10^{-5} моль/л); $C_{\text{ZnТПП}}$ в системе: 1 – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (без добавления ГМН); 2 – $8 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 3 – $6.7 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 4 – $5.7 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 5 – $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 6 – $4.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 7 – $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 8 – $3.6 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 9 – $3.3 \cdot 10^{-6}$ моль/л. На вставке – график для расчета константы связывания в координатах Бенези–Хильдебранда.

свидетельствует о прочном связывании ZnТПП с ГМН в бинарном растворе ДМФА–вода.

Таким образом, как в случае гемина, так и в случае цинкового порфирина есть указания на взаимодействие с неорганическим ГПС, что проявляется в стабилизации порфириновых молекул и изменении их спектральных характеристик. Различия в спектральном поведении двух металлопорфиринов при взаимодействии с ГПС связаны прежде всего с различием их структур. В случае системы ZnТПП–ГМН наблюдается возгорание флуоресценции при первом добавлении ГМН, связанное с дезагрегацией ZnТПП и образованием мономеров. Однако последующее титрование раствором ГМН приводит к тушению флуоресценции, происходящему в два этапа. Причиной этого являются комплексообразование на первом этапе и увеличивающееся количество “тяжелых” молекул ГМН на втором при параллельно продолжающемся комплексообразовании. Вклад данных процессов в общее тушение флуоресценции разделить достаточно сложно.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В водной среде комплексы железа(III) с пропиропорфирином(IX) и цинка(II) с тетра(4-пиридил)

порфирином подвергаются значительной агрегации даже при добавлении к воде равного объема ДМФА, что проявляется в существенном уширении характерных полос в электронных спектрах поглощения вплоть до их практически полного исчезновения. Присутствие в этих системах ГМН в малых концентрациях позволяет стабилизировать в водной среде природные и синтетические металлопорфирины, что, по всей вероятности, связано с образованием гибридных органо-неорганических структур. В дальнейшем исследовании представляется важным установить стехиометрический состав образующихся комплексов, выявить вклад структурных фрагментов молекул в стабилизацию гибридных комплексов с учетом индивидуальных особенностей строения металлокомплексов, а также подтвердить предполагаемый механизм тушения флуоресценции в системе цинковый порфирин–гетерополисоединение. Практический интерес представляет проведение биологических исследований на клеточном уровне с целью выявления размерных и молекулярных эффектов новых гибридных структур. Тем не менее выводы, сделанные в данной работе, могут быть полезны при создании гибридных органо-неорганических систем с целью использования

их в различных биомедицинских и фармакологических направлениях.

Работа выполнена в рамках госзадания ИБХФ РАН (тема №122041400110-4) и проекта “Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов” (№122122600056-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскаргов К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В. и др. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука, 1987.
2. Березин Б.Д. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988.
3. Березин Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: КРАСАНД, 2010.
4. Гуринович Г.П., Севченко А.И., Соловьев К.Н. // УФН. 1963. Т. 79. № 2. С. 173.
5. Zhao L., Ma R., Li J. et al. // Biomacromolecules. 2008. V. 9. № 10. P. 2601.
<https://doi.org/10.1021/bm8004808>
6. Josefsen L.B., Boyle R.W. // Theranostics. 2012. V. 2. № 9. P. 916.
<https://doi.org/10.7150/thno.4571>
7. Bonnett R., Martinez G. // Tetrahedron. 2001. V. 57. № 47. P. 9513.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00952-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00952-8)
8. Bonnett R. // Comprehensive Coordination Chemistry II. V. 9. London, UK: University of London, 2003. P. 945–1003.
<https://doi.org/10.1016/B0-08-043748-6/09204-5>
9. Жданова К.А., Савельева И.О., Усанев А.Ю. и др. // ЖНХ. 2022. Т. 67. № 11. С. 1567.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2260075X>
10. Ball D. J., Mayhew S., Wood S. R. et al. // Photochem. Photobiol. 1999. V. 69. № 3. P. 390.
[https://doi.org/10.1562/0031-8655\(1999\)069<0390:acsoct>2.3.co;2](https://doi.org/10.1562/0031-8655(1999)069<0390:acsoct>2.3.co;2)
11. Esenpinar A.A., Durmuş M., Bulut M. // J. Photochem. Photobiol., A. 2010. V. 213. № 2–3. P. 171.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.05.021>
12. Beletskaya I.P., Tyurin V.S., Tsvadze A.Yu, et al. // Chem. Rev. 2009. V. 109. № 5. P. 1659.
<https://doi.org/10.1021/cr800247a>
13. Поволоцкий А.В., Солдатова Д.А., Лукьянов Д.А. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 70.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23120087>
14. Klimenko I.V., Trusova E.A., Shchegolikhin A.N. et al. // Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct. 2022. V. 30. № 1. P. 133.
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1976754>
15. Pamin K., Prończuk M., Basq S. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2015. V. 59. P. 13–16.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.06.005>
16. Okuhara T., Mizuno N., Misono M. // Adv. Catalysis. 1996. V. 41. P. 113.
[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60041-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60041-3)
17. Yoshida S., Niiyama H., Echigoya E. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 16. P. 3150.
<https://doi.org/10.1021/j100213a018>
18. Mioc U.B., Todorovic M.R., Davidovic M. // Solid State Ionics. 2005. V. 176. № 39–40. P. 3005.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.09.056>
19. Aureliano M. // BioChem. 2022. V. 2. P. 8.
<https://doi.org/10.3390/biochem2010002>
20. Tyubaeva P., Varyan I., Lobanov A. et al. // Polymers. 2021. V. 13. № 22. No 4024.
<https://doi.org/10.3390/polym13224024>
21. Тертышная Ю.В., Хватов А.В., Лобанов А.В. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 53.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20110138>
22. Куликова О.М., Шейнин В.Б., Койфман О.И. // Макрогетероциклы. 2021. Т. 14. № 1. P.79.
<https://doi.org/10.6060/mhc200501s>
23. Nunes S.M.T., Sguilla F.S., Tedesco A.C. // J. Medical Biol. Res. 2004. V. 37. № 2. P. 237.
<https://doi.org/10.1590/s0100-879x2004000200016>
24. Lukyanets E.A., Nemykin V.N. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2010. V. 14. P. 1.
<https://doi.org/10.1142/S1088424610001799>
25. Березин Б.Д., Койфман О.И. // Успехи химии. 1980. Т. 49, № 12. С. 2389.
26. Клименко И.В., Градова М.А., Градов О.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 43.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20050076>
27. Разумов В.Ф. // Хим. физика. 2023. Т.42. № 2. С. 14.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23020139>
28. Бурцев И.Д., Егоров А.Е., Костюков А.А. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 41.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22020029>
29. Полетаев А.И. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 9. С. 74.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23090091>
30. Орешикина А.В., Казиев Г.З., Глазунова Т.Ю. // ЖНХ. 2008. Т. 53. № 10. С. 1662.
31. Фигурнов В.А. Способ получения гемина: Патент РФ № 2045267. // Б.И. 1995. № 30.
32. Lopes J.M.S., Costa S.N., SilveiraAlves E., Jr. et al. // Braz. J. Phys. 2022. № 52. P.164.
<https://doi.org/10.1007/s13538-022-01166-9>
33. Sun W., Wang H., Qi D. et al. // CrystEngComm. 2012. V. 14. P. 7780.
<https://doi.org/10.1039/c2ce25187f>
34. Gouterman M. // The porphyrins / Ed. Dolphin D.V. 3. Academic Press, Inc., 1978.
35. Klimenko I.V., Astakhova T.Yu., Timokhina E.N. et al. // J. Biomed. Photonics Eng. 2023. V. 9. № 2. P. 030301.
<https://doi.org/10.18287/JBPE23.09.030301>
36. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Third Edition. LLC: Springer Science+Business Media, 2006.
https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4_2

37. *Ware W.R.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 455.
<https://doi.org/10.1021/j100809a020>
38. *Suryawanshi V.D., Walekar L.S., Gore A.H. et. al.* // J. Pharm. Anal. 2016. V. 6. № 1. P. 56.
<https://doi.org/10.1016/j.jpha.2015.07.001i>
39. *Benesi H.A., Hildebrand J.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 2703.
<https://doi.org/10.1021/ja01176a030>
40. *Wang R., Yu Zh.* // Acta Phys.-Chim. Sin. 2007. V. 23. № 9. P. 1353.
[https://doi.org/10.1016/S1872-1508\(07\)60071-0](https://doi.org/10.1016/S1872-1508(07)60071-0)
41. *Berezin D.B., Kustov A.V., Krest'yaninov M.A. et. al.* // J. Mol. Liquids. 2019. V. 283. P. 532.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.091>
42. *Roy D., Chakraborty A., Ghosh R.* // RSC Advances. 2017. V. 7. № 64. P. 40563.
<https://doi.org/10.1039/c7ra06687b>

SPECTRAL FEATURES OF INTERACTION OF HEMIN AND ZINC PORPHYRIN WITH SODIUM HEXAMOLYBDENICELATE

I. V. Klimenko^{1*}, E. V. Kitushina^{1,2}, A. V. Oreshkina², A. V. Lobanov^{1,2}

¹*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Moscow State Pedagogical University, Institute of Biology and Chemistry, Moscow, Russia*

*E-mail:inna@deom.chph.ras.ru

The interaction of hemin and the Zn(II)-complex of tetra(4-pyridyl)porphyrin (ZnTPP) with hexamolybdenonickelate anions in an aqueous medium has been studied by electron absorption spectroscopy and spectrofluorimetry. Differences in spectral behavior of two metal porphyrins when interacting with heteropoly compounds are associated with differences in the structure of these porphyrins. Both the transformation of the porphyrins characteristic bands is manifested, and new bands are found in the electron absorption spectra that indicates the formation of hybrid organo-inorganic complexes. In addition, fluorescence quenching of ZnTPP, predominantly of the static type, is observed, which also testifies the formation of hybrid complexes. The binding ability of the ZnTPP system - crystalline hydrate of sodium hexamolibdenonickelate (HMN) was evaluated, as well as the stability of the obtained hybrid complex. The results of the study will be useful when creating hybrid complexes by molecular design in order to further incorporate them into various biomedical applications.

Keywords: heteropoly compounds, porphyrins, electronic absorption spectra, fluorescence, binding constant.

REFERENCES

1. K.A. Askharov, B.D. Berezin, E.V. Bystritskaya et al. Porphyrins: spectroscopy, electrochemistry, application. Moscow: Nauka, 1987. [In Russian].
2. B.D. Berezin. Metalloporphyrins. Moscow: Nauka, 1988. [In Russian].
3. D.B. Berezin. Macrocyclic effect and structural chemistry of porphyrins. Moscow: IGHTU: KRASAND, 2010. [In Russian].
4. G.P. Gurinovich, A.N. Sevchenko, K.N. Solov'ev. Uspekhi Fizicheskikh Nauk, **79** (2), 173 (1963).
5. L. Zhao, R. Ma, J. Li et al. Biomacromolecules. **9** (10), 2601 (2008). <https://doi.org/10.1021/bm8004808>
6. L.B. Josefsen, W.R. Boyle. Theranostics, **2** (9), 916 (2012). <https://doi.org/10.7150/thno.4571>
7. R. Bonnett and G. Martinez. Tetrahedron **57** (47), 9513 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00952-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00952-8)
8. R. Bonnett. Comprehensive Coordination Chemistry II. **9**, V. 9. London, UK: University of London 945 (2003). <https://doi.org/10.1016/B0-08-043748-6/09204-5>
9. K.A. Zhdanova, I.O. Savel'eva, A.Yu. Usanev et al. Russ. J. Inorganic Chemistry. **67** (11), 1756 (2022). <https://doi.org/10.1134/S0036023622601209>
10. D.J. Ball, S. Mayhew, S.R. Wood et al. Photochem. Photobiol. **69** (3), 390 (1999). [https://doi.org/10.1562/0031-8655\(1999\)069<0390:acsotc>2.3.co;2](https://doi.org/10.1562/0031-8655(1999)069<0390:acsotc>2.3.co;2)
11. A.A. Esenpinar, M. Durmuş, M. Bulut. J. Photochem. Photobiol. A. **213** (2-3), 171 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.05.021>
12. I.P. Beletskaya, V.S. Tyurin, A.Yu. Tsvadze et al. Chem. Rev. **109** (5), 1659 (2009). <https://doi.org/10.1021/cr800247a>
13. A.V. Povolotskiy, D.A. Soldatova, D.A. Lukyanov et al. Russ. J. of Phys. Chem. B. **17** (6), 1398 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123060192>
14. I.V. Klimenko, E.A. Trusova, A.N. Shchegolikhin et al. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. **30** (1), 133 (2022). <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1976754>
15. K. Pamin, M. Prończuk, S. Basq et al. Inorg. Chem. Commun. **59**, 13 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.06.005>
16. T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono. Advances in Catalysis. **41**, 113 (1996). [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60041-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60041-3)
17. S. Yoshida, H. Niiyama, E. Echigoya. J. Phys. Chem. **86** (16), 3150 (1982). <https://doi.org/10.1021/j100213a018>
18. U.B. Mioc, M.R. Todorovic, M. Davidovic. Solid State Ionics. **176** (39-40), 3005 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.09.056>
19. M. Aureliano. BioChem. 2022, **2** (1), 8 (2022). <https://doi.org/10.3390/biochem2010002>
20. P. Tyubaeva, I. Varyan, A. Lobanov et al. Polymers. **13** (22), 4024 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13224024>
21. Yu.V. Tertyshnaya, A.V. Khvatov, A.V. Lobanov. Russ. J. Phys. Chem. B. **11** (5), 829 (2017). <https://doi.org/10.1134/S199079311705013X>
22. O.M. Kulikova, V.B. Sheinin, O.I. Koifman. Macroheterocycles **14** (1) 79 (2021). <https://doi.org/10.6060/mhc200501s>
23. S.M.T. Nunes, F.S. Sguilla, A.C. Tedesco. J. of Medical and Biol. Research. **37** (2), 237 (2004). <https://doi.org/10.1590/s0100-879x2004000200016>

24. *E.A. Lukyanets, V.N. Nemykin*. J. Porphyrins Phthalocyanines. **14**, 1 (2010).
<https://doi.org/10.1142/S1088424610001799>
25. *B.D. Berezin, O.I. Koifman*. Russ. Chem. Rev. **49** (12), 1188 (1980).
26. *I.V. Klimenko, M.A. Gradova, O.V. Gradov et al.* Russ. J. Phys. Chem B. **14** (3), 436 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120030070>
27. *W.F. Razumov*. Russ. J. Phys. Chem. B. **17** (1), 36, (2023).
<https://doi.org/10.1134/S199079312301027X>
28. *I.D. Burtsev, A.E. Egorov, A.A. Kostyukov et al.* Russ. J. Phys. Chem. B. **16** (1), 109, (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010195>
29. *A.I. Poletaev*. Russ. J. Phys. Chem. B. **17** (5) 1168, (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123050093>
30. *A.V. Oreshkina, G.Z. Kaziev, N.Yu. Glazunova*. Russ. J. Inorg. Chem. **53** (10), 1552 (2008).
<https://doi.org/10.1134/S0036023608100057>
31. *V.A. Figurnov*. Method for production of hemine: Patent № RU 2045267 C1, 1995.
32. *J.M.S. Lopes, S.N. Costa, E. SilveiraAlves Jr et al.* Braz. J. of Phys. **52**, 164 (2022).
<https://doi.org/10.1007/s13538-022-01166-9>
33. *W. Sun, H. Wang, D. Qi et al.* CrystEngComm. **14**, 7780 (2012).
<https://doi.org/10.1039/c2ce25187f>
34. *M. Gouterman*. Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings, in The porphyrins (ed. by D. Dolphin). Academic Press, Inc. **3** (1978).
35. *I.V. Klimenko, T.Yu. Astakhova, E.N. Timokhina et al.* J of Biomedical Photonics & Eng. **9** (2), 030301(1–14) (2023).
<https://doi.org/10.18287/JBPE23.09.030301>
36. *J.R. Lakowicz*. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Third Edition. Springer Science+Business Media, LLC (2006).
https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4_2
37. *W.R. Ware*. J. Phys. Chem. **66**, 455 (1962).
<https://doi.org/10.1021/j100809a020>
38. *V.D. Suryawanshi, L.S. Walekar, A.H. Gore et. al.* J. Pharm. Anal. **6** (1), 56 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.jpha.2015.07.001i>
39. *H.A. Benesi, J.H. Hildebrand*. J. Am. Chem. Soc. **71**, 2703 (1949).
<https://doi.org/10.1021/ja01176a030>
40. *R. Wang, Zh. Yu.* Acta Phys. -Chim. Sin. **23** (9), 1353 (2007).
[https://doi.org/10.1016/S1872-1508\(07\)60071-0](https://doi.org/10.1016/S1872-1508(07)60071-0)
41. *D.B. Berezin, A.V. Kustov, M.A. Krest'yaninov et. al.* J. of Mol. Liquids. **283**, 532 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.091>
42. *D. Roy, A. Chakraborty, R. Ghosh*. RSC Advances. **7** (64), 40563 (2017).
<https://doi.org/10.1039/c7ra06687b>