

УДК 541.64+547.979.7+541.427.49

Н.М. ЖУНУСБЕКОВА, К.А. БЕРДЫКУЛОВА, Т.К. ДЖУМАДИЛОВ, Е.А. БЕКТУРОВ

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Fe (III)-ФЕОФИТИНА «б» НА ПОЛИМЕРНОМ НОСИТЕЛЕ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5- ВИНИЛПИРИДИНА В СРЕДЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Изучены особенности комплексообразования гидрогеля 2-метил-5-винилпиридина с пигментом Fe^{3+} -феофитина в среде этилового спирта. Установлено, что иммобилизация пигмента металлофеофитина на полимерном носителе в среде этилового спирта сопровождается образованием координационных связей. Найдено, что основной вклад в образование координационно-связанных комплексов вносит природа центрального атома металла. С помощью спектрофотометрических методов исследований доказано образование координационного комплекса г-2M5BП- Fe^{3+} -феофитин в среде этилового спирта. В результате проведенных исследований определена оптимальная концентрация комплексообразования $2,5 \times 10^{-5}$ моль/л, при которой степень связывания принимает значение 92 %.

В последние годы порфирина уделяется много внимания в научном мире. Комплексы порфиринов с металлами (металлопорфирины) относятся к ряду жизненно важных молекул, обеспечивающих развитие всего живого на земле. К числу таких металлопорфиринов следует отнести хлорофилл-магниевый комплекс как один из наиболее важных биологических соединений на Земле, участвующий в процессе фотосинтеза. Протопорфирины Fe^{2+} и Fe^{3+} обеспечивают дыхание живых существ [1]. Сказанное выше убеждает в уникальности молекул металлопорфиринов, в их большой важности в биохимических процессах, технике, медицине и дает право поставить их в один ряд с белками, нукleinовыми кислотами, углеводами и липидами. Макроциклическая ароматическая природа молекул металлопорфиринов с сопряженной π -системой, обуславливает их необычные физические и физико-химические свойства, такие как термическая устойчивость, растворимость, а также механизмы образования и распада металлопорфиринов в растворах [2]. Способность порфиринов к сверхкоординации практически со всеми металлами периодической системы позволяет решить многие научные проблемы. В настоящее время в литературе известны работы, посвященные рассмотрению с помощью порфиринов возможностей дальнейшего развития таких теорий, как теория строения молекул, теория внутримолекулярной энергетики, теории строения растворов, ферментативного катализа и т. д. [3-6]. Данная работа посвящена изучению особенностей комплексообразования Fe^{3+} -

металлокомплекса феофитина «б» на полимерном носителе – гидрогеле поли-2-метил-5-винилпиридина в среде этилового спирта.

Экспериментальная часть

Нами был выделен порфирин (феофитин «б») из растительного сырья – крапивы двудомной. Методика выделения и разделения порфиринов описана в работе [7]. Гели поли-2-метил-5-винилпиридина синтезировали путем радикальной полимеризации исходных мономеров в присутствии сшивающего агента эпихлоргидрина [8]. Коэффициент набухания (K_n) гидрогелей определяли гравиметрическим методом. Электронные спектры поглощения (ЭСП) феофитина а и б, а также оптическую плотность растворов комплексов порфиринов при различном мольном соотношении компонентов, участвующих в реакции измеряли на спектрофотометре UV/VIS spectroscopy Lambda 35, Perkin Elmer.

Результаты и их обсуждение

Ковалентное, ионное или координационное взаимодействие порфиринополимеров полностью зависит от особенности строения и многообразия функционального замещения порфиринов и их аналогов [9].

В ходе исследований получены тройные комплексы на основе гидрогеля поли-2-метил-5-винилпиридина (г-2M5BП), соли металла Fe^{3+} , а также феофитина «б» в растворе этилового спирта. Нами определены критические значения K_n г-2M5BП в воде и в среде этилового спирта, где

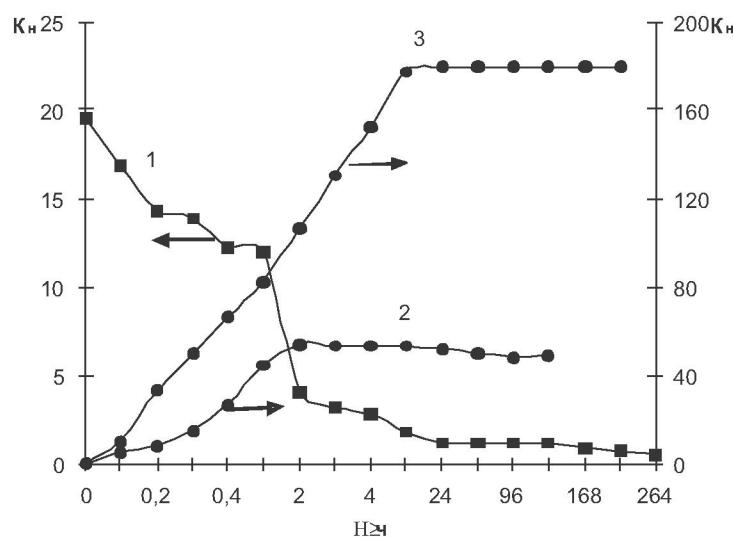


Рис.1. Зависимость изменения коэффициента набухания г-2М5ВП от времени при взаимодействии с Fe^{3+} -феофитином в среде этанола (1), исходного г-2М5ВП в среде этанола (2) и в воде (3)

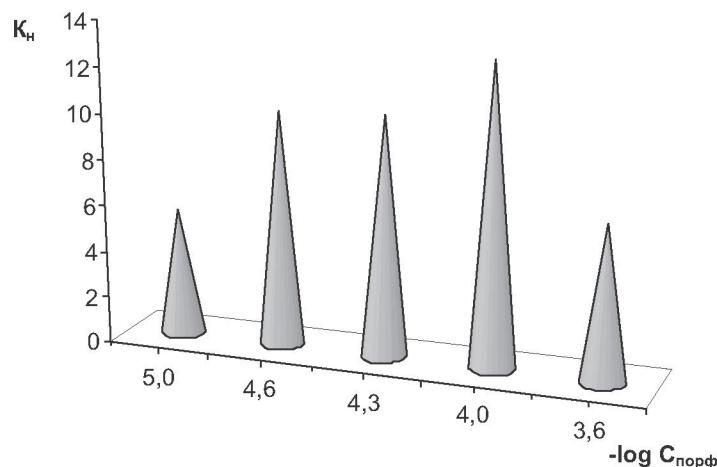


Рис. 2. Зависимость изменения коэффициента набухания г-2М5ВП от $-\log$ концентрации порфирина при взаимодействии с Fe^{3+} -феофитином в среде этанола

определяющим фактором является природа растворителя. Известно, что одним из основных свойств гидрогелей, отличающих их от исходных соединений, является набухание. Нами изучена кинетика набухания исходного г-2М5ВП и сжатия при комплексообразовании с металлофеофитином. На рис. 1 представлены результаты постепенного сжатия г-2М5ВП при взаимодействии с Fe^{3+} -феофитином (кривая 1), а также набухания в среде этилового спирта (кривая 2) и воды (кривая 3) в зависимости от времени.

С увеличением времени комплексообразование г-2М5ВП с Fe^{3+} -феофитином (кривая 1) со-

проводится постепенной контракцией образца геля, достигающей предельных значений за 24 ч при $K_h < 1$. Следует полагать, что контракция или сжатие гидрогеля происходит за счет изменения гидродинамических размеров сетки вследствие координационного взаимодействия азотных групп сшитого пиридина с ионом металла, закрепленном на феофитине внутрикомплексной связью.

Иначе обстоит дело при исследовании кинетики набухания г-2М5ВП в среде этилового спирта (кривая 2) и воды (кривая 3). Видно, что со временем постоянные значения K_h г-2М5ВП в воде, равные ~ 180 , преобладают над полученны-

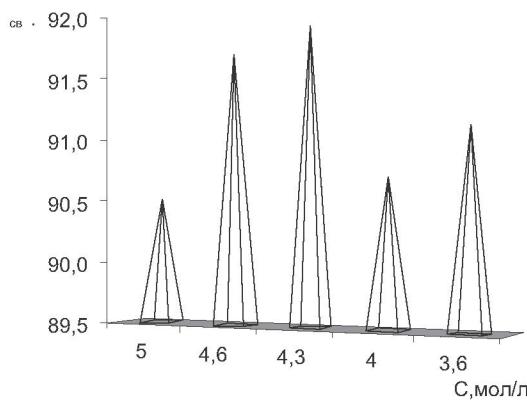
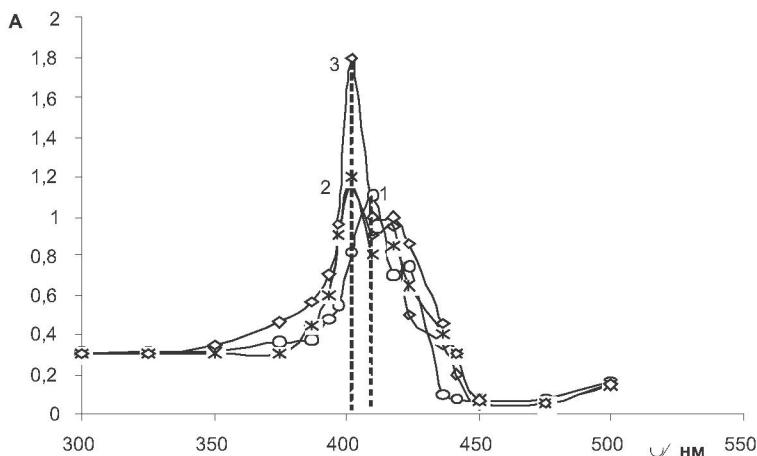


Рис. 3. Зависимость степени связывания геля пиридина от концентрации порфирина

Рис. 4. Зависимость количества адсорбированного Fe³⁺-феофитина, выраженного в молях (1) и граммах (2) в расчете на 1г образца геля пиридина от концентрации порфирина

ми критическими значениями K_h в спирте, равные ~50. Исходя из полученной разницы в значениях K_h , можно судить о качестве используемых растворителей. В данном случае этиловый спирт подавляет набухание образца г-2М5ВП и, предположительно, является худшим растворителем, в сравнении с водой. На рис. 2 представлена зависимость изменения K_h г-2М5ВП от концентрации Fe³⁺-феофитина при массовом соотношении феофитин:Мс⁺, равном 1:50.

Взаимодействие геля пиридина с Fe³⁺-феофитином сопровождается постепенным снижением K_h до постоянных значений, равных 5-10 в зависимости от концентрации раствора. Следует полагать, что плавное изменение размеров сетки гидрогеля в растворе Fe³⁺-феофитина связано с образованием тройного комплекса за счет координационных связей.

Степень связывания сшитого пиридина с металлофеофитином рассчитывали на основе данных УФ спектроскопии путем нахождения зависимости оптической плотности от концентрации металлопорфирина после комплексообразования (рис. 3). Полученные результаты превзошли все ожидания и показали высокие значения степени связывания г-2М5ВП с Fe³⁺-феофитином, равные 90-92 %. Показано, что наибольшая степень связывания 92 % соответствует концентрации равной $2,5 \times 10^{-5}$ моль/л. Исходя из вышеизложенного, можно полагать, что концентрация $2,5 \times 10^{-5}$ моль/л является оптимальной для образования тройного комплекса за счет координационных связей между молекулами Fe³⁺-феофитина и аминогруппами геля пиридина.

На рис. 4 представлена количественная зависимость адсорбированного Fe³⁺-феофитина

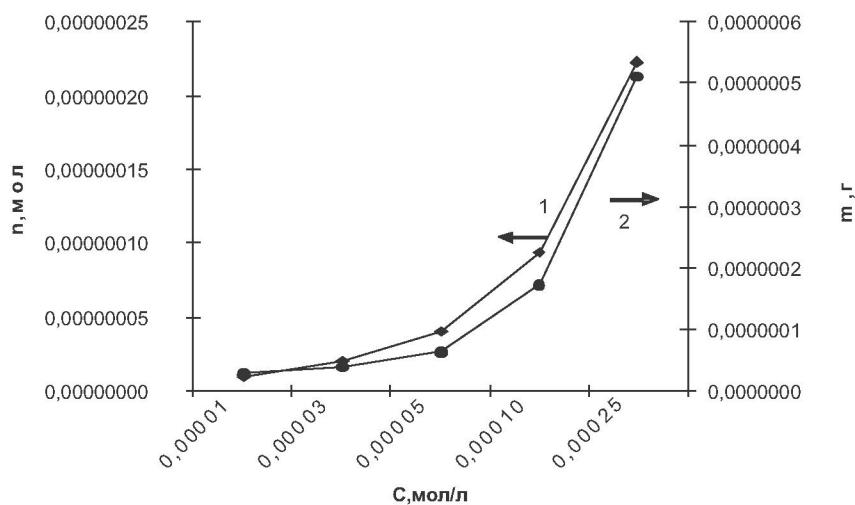


Рис. 5. УФ спектры раствора металлопорфирина до (1) и после комплексообразования (2, 3) в среде этилового спирта

от концентрации порфирина, выраженная в молях и граммах. В данном случае количество молей (кривая 1) эквивалентно массе адсорбированного Fe^{3+} -феофитина (кривая 2), рассчитанной на 1г массы геля. Полученные результаты соответствуют зависимостям степени связывания геля пиридина от концентрации порфирина. Очередным подтверждением образования тройного комплекса г-2М5ВП- Fe^{3+} -феофитин посредством координационных связей являются УФ спектры металлопорфирина (рис. 5). В ранних работах были изучены изменения в электронных спектрах поглощения феофитина и его металлокомплексов, а также полимерпорфириновых комплексов в зависимости от влияния окружающего органического растворителя [10, 11].

Так, самый интенсивный пик спектра феофитина «b», снятого в растворе этилового спирта, проявляется при 410,5 нм. При сравнении спектров, снятых до и после комплексообразования в среде этилового спирта, явно наблюдаются смещения максимумов полос поглощения от 410,5 до 402 нм, что и является обоснованием координационного взаимодействия для тройной системы 2М5ВП- Fe^{3+} -феофитин.

В результате проделанной работы изучены особенности комплексообразования гидрогеля 2-метил-5-винилпиридида с пигментом Fe^{3+} -феофитина в среде этилового спирта. Установлено, что иммобилизация пигмента металлофеофитина на полимерном носителе в среде этилового спирта

сопровождается образованием координационных связей за счет соответствия геометрических параметров атома – комплексообразователя и координационной полости лиганда, что является одним из необходимых условий образования стабильных полимерных металлопорфириновых комплексов. Найдено, что основной вклад в образование координационно связанных комплексов вносит природа центрального атома металла. С помощью спектрофотометрических методов исследований доказано образование координационного комплекса г-2М5ВП- Fe^{3+} -феофитин в среде этилового спирта, при этом найдена оптимальная концентрация комплексообразования, равная $2,5 \times 10^{-5}$ моль/л, при которой степень связывания принимает значение 92 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dolphin D., Sternberg E.* Медицинское применение красителей. Обзор фотодинамической терапии // *Chem. Funct. Dyes.* 1989. P. 587–597.
2. *Chuanliu Wu, Qing-Hua Xu.* Enhanced One- and Two-Photon Excitation Emission of a Porphyrin Photosensitizer by FRET from a Conjugated Polyelectrolyte // *Macromolecular Rapid Communications.* 2009. №30. P. 504-508.
3. *Койфман О.И., Агеева Т.А.* Методы синтеза полимерсвязанных порфиринов // - В кн.: Успехи химии порфиринов. - СПб.: НИИ химии СПбГУ. 2001. Т. 3. С. 260-283.
4. *Яцимирский К.Б., Лампека Я.Л.* Физико-химия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев; Наукова Думка.1985. 256 с.
5. *Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др.* Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. С. 178-179.

6. Smith K.M. Porphyrins and metalloporphyrins. Amsterdam: Els. Sci. Publ. Company. 1975. 590 p.

7. Жұнусбекова Н.М., Сарова Н.Б., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А. Комплексообразование металлопорфиринов с редкостной поликарболовой кислотой // Хим. журн. Казахстана МОН РК. 2006. Т. 1. № 10. С. 142 – 147.

8. Сарова Н.Б., Жұнисбекова Н.М. Сирек тігілген гидрогель – металлфоофитин үштік комплекстерінің металдың әртүрлі құрамдық катынасында түзілу кинетикасы // Хим. журн. Казахстана. 2006. № 4 (13). 169-172 бб.

9. Лозински В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. 1998. Т. 67. №7. С. 641-655.

10. Zhunusbekova N.M., Dolgova N.A., Berdykulova K.A., Jumadilov T.K., Bekturov E.A. Interactions of metalloporphyrins with different hydrogels: preparation and application // EPF-09, 12-17.07. 2009. Graz. Austria, P. 1-88.

11. Жұнусбекова Н.М., Сарова Н.Б., Долгова Н.А., Корганбаева Ж.К., Бектуров Е.А., Джумадилов Т.К. Электронные спектры поглощения феофитина (а) и (б) // Вестник КазНУ. Сер. химическая. 2005. №2, Вып. 38. С. 45-51.

Резюме

2-метил-5-винил-пиридиннің этил спирті ортасында Fe^{3+} -феофитиннің пигментімен гидрогел комплекстузімінің ерекшеліктері зерттелді. Полимерлік тасығыштағы металфеофитин пигментінің иммобилденуі этил спирті ортасында комплекстузуші-атомның және лигандтың координациялық жолағының геометриялық параметрлері сәйкес келуі есебінен координациялық байланыс-

тар түзілуімен бірге жүретіні анықталды, бұл тұракты полимерлік металпорфириндік кепшендер түзілуінің қажет шарттарының бірі. Координациялық байланыс-қан комплекстер түзілуіне орталық металл атомының табигаты көп әсер ететіні анықталды. Спектрофотометр әдістері көмегімен этил спиртіндегі g-2M5VP- Fe^{3+} -феофитин координациялық комплекс түзілу процесі зерттелді. Комплекс түзілуінің онтайлы концентрациясы $2,5 \times 10^{-5}$ моль/л шамага тең болып, байланыс дәрежесі 92 % шамага жетуі көрсетілді.

Summary

The complexformation features of hydrogel based on 2-methyl-5-vinylpyridine with Fe^{3+} -pheophytin pigment were studied in the ethyl alcohol medium as a result of work. It was established, that immobilization of Fe^{3+} -pheophytin pigment on the polymeric carrier in the ethyl alcohol medium accompanied by the formation of coordination interactions due to geometrical parameters conformity of complexformated atom and coordination cavity of ligand. This is one of necessary conditions of the stable polymeric porphyrin complex formation. It was found, that the basic contribution to the coordination-connected complex formation is carry in the nature of the central atom of metal. The coordination complexformation of g-2M5VP with Fe^{3+} -pheophytin in the ethyl alcohol medium were proved by the methods of UV-VIS spectroscopy. The optimum complexformation concentration $2,5 \times 10^{-5}$ mol/l and connection degree 92 % were determinated.

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», г. Алматы, Поступила 10.12.09 г.