

Mezo-fenotiazinil porfirinek előállítása, nem lineáris fotofizikai tulajdonságaik vizsgálata

Synthesis of *meso* phenothiazinyl porphyrins, investigation of their non-linear photophysical properties

Dr. GÁL Emese¹, Dr. MOLNÁR Éva Andrea¹

Babes-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki,
Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet, Arany János 11, Kolozsvár

Abstract

Synthesis, structural characterization, and photophysical properties of a series of novel trans-A₂B₂- and A₃B-type functionalized meso-phenothiazinyl-phenyl porphyrin derivatives are described. The new compounds exhibited the characteristic porphyrin absorption spectra, slightly modified by weak auxochromic effects of the substituents, as well as fluorescence emission in the 651-659 nm range, with quantum yields ranging from 11-25%. The changes observed in the UV-Vis absorption spectra in the presence of trifluoroacetic acid (TFA) are consistent with the protonation of the free-base porphyrin's two internal nitrogen atoms (19 nm bathochromic shift of the strong Soret band and one long wave absorption maxima in the 665-695 nm range). Protonation of the phenothiazine substituents required increased amounts of TFA and caused a distinct hypsochromic shift of the long-wave absorption.

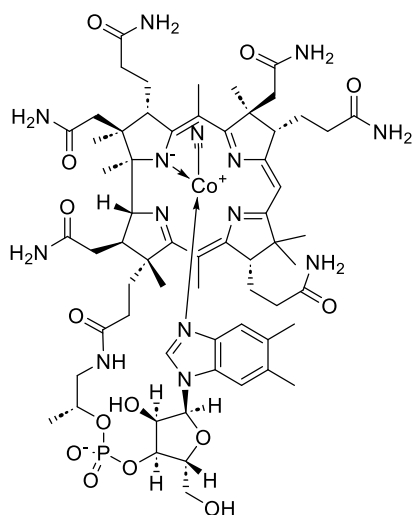
Kivonat

Új transz-A₂B₂- és A₃B-típusú funkcionizált mezo-fenotiazinil-fenil-porfirin-származék szintézisét, szerkezeti jellemzését és fotofizikai tulajdonságait írjuk le ebben a közleményben. Az új vegyületek jellegzetes, a szubsztituensek gyenge auxokróm hatásaitól enyhén módosított abszorpciós spektrumokat, valamint a 651-659 nm-es fluoreszcenciás emisszióval rendelkeznek, 11-25%-os kvantumhatásfok mellett. Az UV-Vis abszorpciós spektrumában trifluor-ecetsav (TFA) jelenlétében megfigyelt változások összhangban vannak a szabad bázisú porfirin két belső nitrogénatomjának protonálódásával (az erős Soret sáv 19 nm-es batokróm eltolódása és egy magasabb hullámhosszúságon jelentkező abszorpciós maximum a 665-695 nm tartományban). A fenotiazin szubsztituenseket tartalmazó porfirin vegyületek protonálásához nagyobb mennyiségű TFA volt szükséges, és az abszorpciós sáv egyértelmű hipsokróm eltolódását okozta.

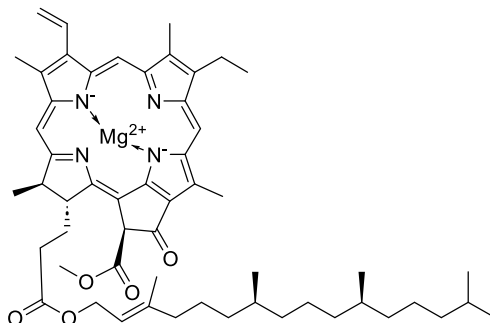
Kulcsszavak: Mezo-fenotiazinil porfin, fenotiazin, nem lineáris fotofizikai tulajdonság, protonálódás

1. BEVEZETŐ

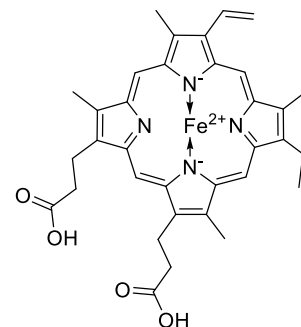
A porfirinek a heterociklusos vegyületek egyik legfontosabb, a természetben is előforduló származékai, amelyek fontos szerepet töltenek be a természetben és az emberi szervezetben egyaránt. A tetrapirrol szerkezet fellelhető a hemoglobinnal (*hem* csoport, protoporfirin-IX), illetve mioglobinnal (proteinek szerkezetében), de ugyanakkor a B12 vitaminban is, illetve fontos szerepe van a növények fotoszintézisében (klorofil, klorin-komplex) (1. ábra).



B12 vitamin



Klorofill a



Hem

1. ábra. A B12 vitamin, a klorofill a és a hem tetrapirrol szerkezete

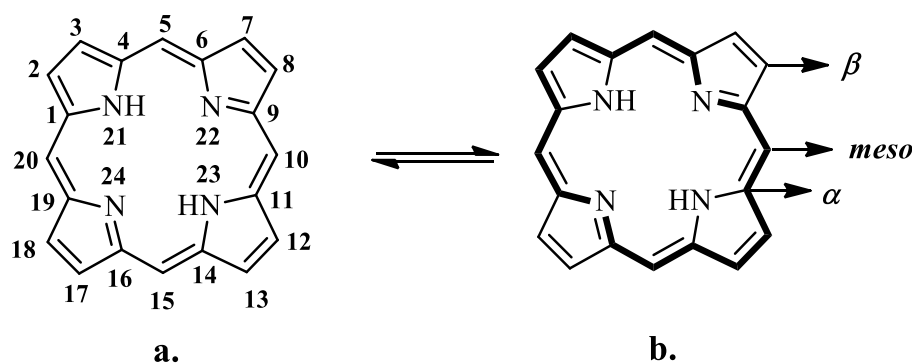
Rendkívüli fejlődés tapasztalható a sajátos fotó-, termo- és elektrokémiai tulajdonságokkal rendelkező funkcionálizált színezékek szintézise és alkalmazása terén. A porfirin és a fenotiazin két aza heterociklusos rendszer, amelyek számos olyan származék alapjaként azonosíthatók, amelyek fontos biológiai aktivitással rendelkeznek, és nagy ráhatással rendelkeznek a különböző energia/elektron transzfer folyamatokra. A fenotiazin mint hatékony farmakofor csoport tulajdonságait nagymértékben kiaknázták a gyógyászati alkalmazásokban¹, míg a legújabb publikációkban ezen csoport ígéretes új biológiai alkalmazások azonosításáról számolnak be^{2,3}. A fenotiazin váz tipikus redox tulajdonságai különböző, semleges vagy oxidált állapotában lévő molekulát tartalmazó vegyületben megtalálható (pl. metilénkék, toluidin-kék, tionin, stb.), tulajdonságok melyek megalapozzák a vegyületek alapos fotokémiai és elektrokémiai vizsgálatait is. A porfirin származékokat számos területen tanulmányozták úgy elméleti, mint gyakorlati alkalmazásban, mint például a kémia, a fizika, az anyagtudomány, a mérnöki tudomány és nem utolsósorban a biológia, valamint az orvostudomány területén⁴. A fotodinamikus terápiában jelenleg engedélyezett klinikai fényérzékenyítők többsége porfirin származék⁵. A porfirin makrociklus hidrofób tulajdonsággal rendelkezik, ebből a tulajdonságból adódik, hogy a testnedvekben és szövetekben aggregálódik, ami a célszövetekben szuboptimális koncentrációhoz és gyenge fotodinamikus aktivitáshoz vezet. Ez a probléma magyarázza az új porfirin származékok előállítására iránti érdeklődést, amelyek jobb biokompatibilitást, csökkentett toxicitást és fokozott fotodinamikus hatást fejtenek ki a célsejtekre⁶.

A porfirin és a fenotiazin származékok fotofizikai tulajdonságai közötti hasonlóságok lehetővé tették a fototerápiás vagy a fotobaktericid alkalmazásokban való fotoszenzibilizáló hatásuk összehasonlító vizsgálatát. A porfirin váz perifériás pozícióiban különböző szubsztituenseket vittek fel annak érdekében, hogy fotoindukált energiaátviteli rendszerek és kiemelkedő fluoreszcenciával rendelkező vegyületeket kapjanak.

A lineáris π -konjugáció kiterjesztése érdekében, fenotiazin szubsztituensekkel rendelkező csillag alakú meso-tereaaril porfirinek fotofizikai tulajdonságainak a vizsgálatánál észlelték, hogy ezek a származékok intenzív vörös fényt emittáltak, az emissziós kvantumhatásfokuk jóval magasabb, mint a legtöbb irodalomban közölt porfirin származék esetében⁷.

A nemlineáris optikai tulajdonságokkal rendelkező szerves anyagok a modern fizika, kémia és anyagtudomány határterületén aktív kutatási területet képviselnek⁸. Új többfoton aktív kromoforok tervezése és szintézise nagy figyelmet kaptak úgy az alapkutatásban mint az alkalmazásokban, többfoton- abszorpció, gerjesztés és aktív anyagok formájában⁹.

E speciális funkciók eléréséhez szerkezetileg változatos porfirin-származékok tervezése és szintézise szükséges. A legtöbb fajta alkalmazás nem szimmetrikusan szubsztituált származékokra jellemző tulajdonságok, így a vegyes típusú szubsztituenseket tartalmazó mezo-szubsztituált porfirinek iránti érdeklődés oly nagy.



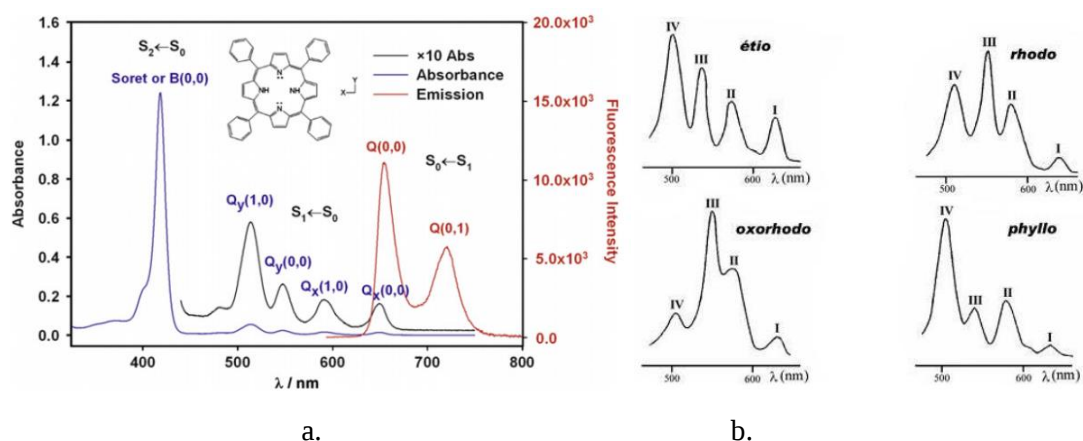
2. ábra. A porfirin szerkezete, számozása és nomenklaturája.

A porfirineket általában fémmentes formában állítják elő (szabad bázisú porfirinek), de méretben korlátozott kavitációjuk van a különböző fémionok megkötésére, így fém-porfirineket képezve. A fém-porfirinek általában négyzet-sík koordinációt hoznak létre, a központi fémion a négy pirrol nitrogén síkjában, de esetenként a koordinált fém lehet ötös koordinációs négyzetes piramis geometriájú, hatos koordinációs torz oktaéder geometriával vagy nyolcas koordinációval rendelkezik, így létrehoz egy szendvicskomplext képez négyzetes antiprizma geometriával. A fémionok töltése és mérete alapján a fém-porfirineknek két típusát különböztetjük meg: szabályos (síkbeli) komplexek, amikor a fémion mérete megfelelő ahhoz, hogy a síkgyűrűrendszer közepébe illeszkedjen be, az új fém-nitrogén kötések 55 és 80 ppm között vannak, vagy a tetején ülő (síkon kívüli) fém-porfirinek, ebben az esetben az ionsugár túl nagy ahhoz, hogy a makrociklus közepébe illeszkedjen (80-90 ppm felett), és a négy pirrolos nitrogént tartalmazó síkon kívül helyezkednek el, így a porfirin síkját torzítva azt^{10, 11, 12}. A porfirin síkjának a torzítása megváltoztathatja az így kapott vegyületek fizikai és kémiai tulajdonságait (redox potenciál, katalitikus aktivitás), a szimmetria csökkenése miatt számos spektrális változást okoz az elektromágneses spektrumban.

A szimmetrikusan szubsztituált mezo-porfirinek szintézisééről először Rothmund számolt be 1936-ban, pirrol és acetaldehid egyszerű kondenzációjával, piridin/metanol elegyben oldva, lezárt csőben¹³. Adler első alkalommal figyelte meg, hogy a hozamok lényegesen jobbák, ha a reakció savas közegben megy végbe. Ő és munkatársai módosították a mezo-szubsztituált porfirinek szintézisét ekvimoláris mennyiségű pirrol és benzaldehyd propionsav jelenlétében történő reakciójából¹⁴.

A mezo-szubsztituált porfirinek enyhe körülmények között történő szintézisére vonatkozó új stratégiát Lindsey dolgozta ki, egy kétlépéses reakció során érte el a 35%-os reakció hozamot. A pirrol aril-aldehiddel történő kondenzációját klórozott oldószerben (CH_2Cl_2 , CHCl_3) végezték erős Lewis-sav katalizátor jelenlétében (TFA vagy $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$), inert atmoszférában. Ebben az esetben a levegőből származó oxigén nem elegendő a kapott tetra-aril-porfirinogén oxidálásához, ezért fontos, hogy oxidálószer (kininekkal, kloranil-al vagy DDQ-val) kell a reakcióhoz adni¹⁵. A metaloporfirineket egyedényes eljárással, karbonsavak (propionsav, jég-ecet) és m-nitrotoluol összekeverésével vagy Adler kétlépéses módszerrel lehet előállítani. A porfirinek aromás jellegét NMR spektroszkópiával lehet kimutatni. Az erősen konjugált π -elektron rendszer erős gyűrűáramot okoz a mágneses térbe helyezett porfirin makrociklusban, és ez a gyűrűáram a protonok anizotróp árnyékolását idézi elő. Az anizotróp hatás miatt az árnyékolt mezo protonok NMR jelei nagyon alacsony térerőn jelennek meg (δ 9,7-11,2 ppm), a β (pirrolos) protonok szintén árnyékoltak (δ 8,5-9,9 ppm), míg az NH (amino) a porfirin gyűrűrendszerben lévő protonok nagyon magas mezőben (δ -1,4 és 4,4 ppm között) jelennek meg. A ^{13}C -NMR spektrumban három különböző zóna figyelhető meg: a α szénatomok kémiai eltolódása 145 ppm, a β pozícióban lévő szénatomok 130 ppm körül, míg a mezo pozícióban lévő szén atomok pedig általában 95 és 120 ppm között találhatók.

Korán felismerték, hogy a porfirinek intenzív lila színe az erősen konjugált π -elektronrendszer következménye, 1959-ben Gouterman javasolta a négy pályás modellt, amely megmagyarázza a porfirinek abszorpciós spektrumát. Ezen elmélet alapján a porfirin molekulákban lévő abszorpciós sávok két HOMO és két LUMO, két legmagasabban elfoglalt π pálya és két legalacsonyabb foglalt π^* közötti átmenetből származnak. Ennek a tulajdonságának köszönhetően a porfirin származékok jellegzetes elektronikus abszorpciós spektrumokat mutatnak, amelyek egy intenzív sávot (Soret sáv) tartalmaznak a közeli ultrabiolya tartományban 420 nm körül, és $\text{S}_2 \leftarrow \text{S}_0$ átmeneteket, illetve négy alacsony intenzitású sáv (Q sáv) jelenik meg a látható tartomány 480 és 650 nm között, ami $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ átmenetek eredménye (3. ábra). A Soret-sáv extinkciós moláris együtthatója (ϵ) nagyon magas, 10^4 - $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ körüli értéket mutat.



3. ábra. Szabad bázisú porfirinek tipikus abszorbancia és fluoreszcencia spektruma (a) és különböző típusú Q sávok (b).

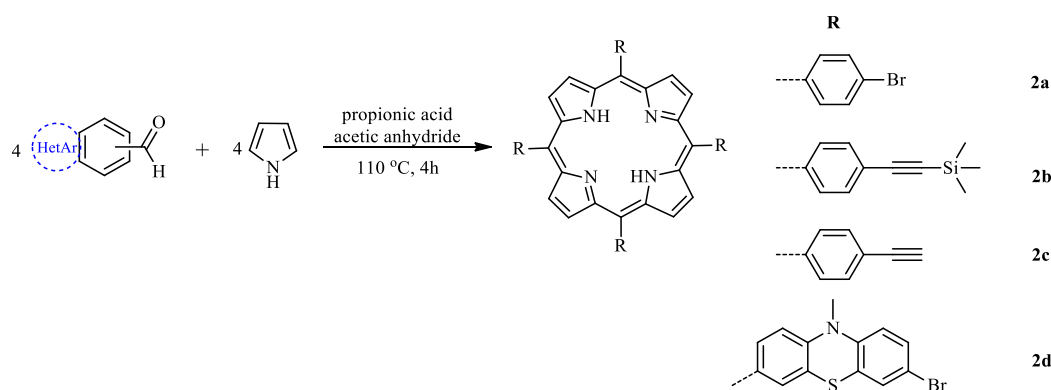
A komplexálás után a Soret sáv csak kismértékben érintett, de a szabad bázisú porfirinek jellemző négy Q sáv a D_{4h} miatt két sávra (α és β) csökken, amelyek 500 és 600 nm között helyezkednek el, amely a szabályos, koplanáris fém-porfirinek szimmetriájának a következménye.

A zárt héjú fémionokat (d^0 vagy d^{10}) tartalmazó fém-porfirinek kismértékben befolyásolják a porfirin π - π^* energiáját értékét, a fém atomok orbitál pályáinak alacsony energiaszintje miatt. Másrészt a hiperporfirinek, amelyekben a fémek d^{6-9} -esek, fokozott porfirin π - π^* orbitál kölcsönhatást mutatnak, amelyet a fém ligandum π -kötése okoz. A szabad bázisú porfirinekhez képest a fém-porfirinek Soret sávja nagyobb hipszokrom eltolódással jelennek meg a spektrumban, míg a síkon kívüli származékok kisebb eltolódást mutatnak, a gerjesztett és alapállapotok közötti növekvő és csökkenő energia gátnak megfelelően.

2. A₄-, A₃B- ÉS A₂B₂ TÍPUSÚ MEZO-FENOTIAZINIL PORFIRINEK SZINTÉZISE^{16, 17, 18, 19}

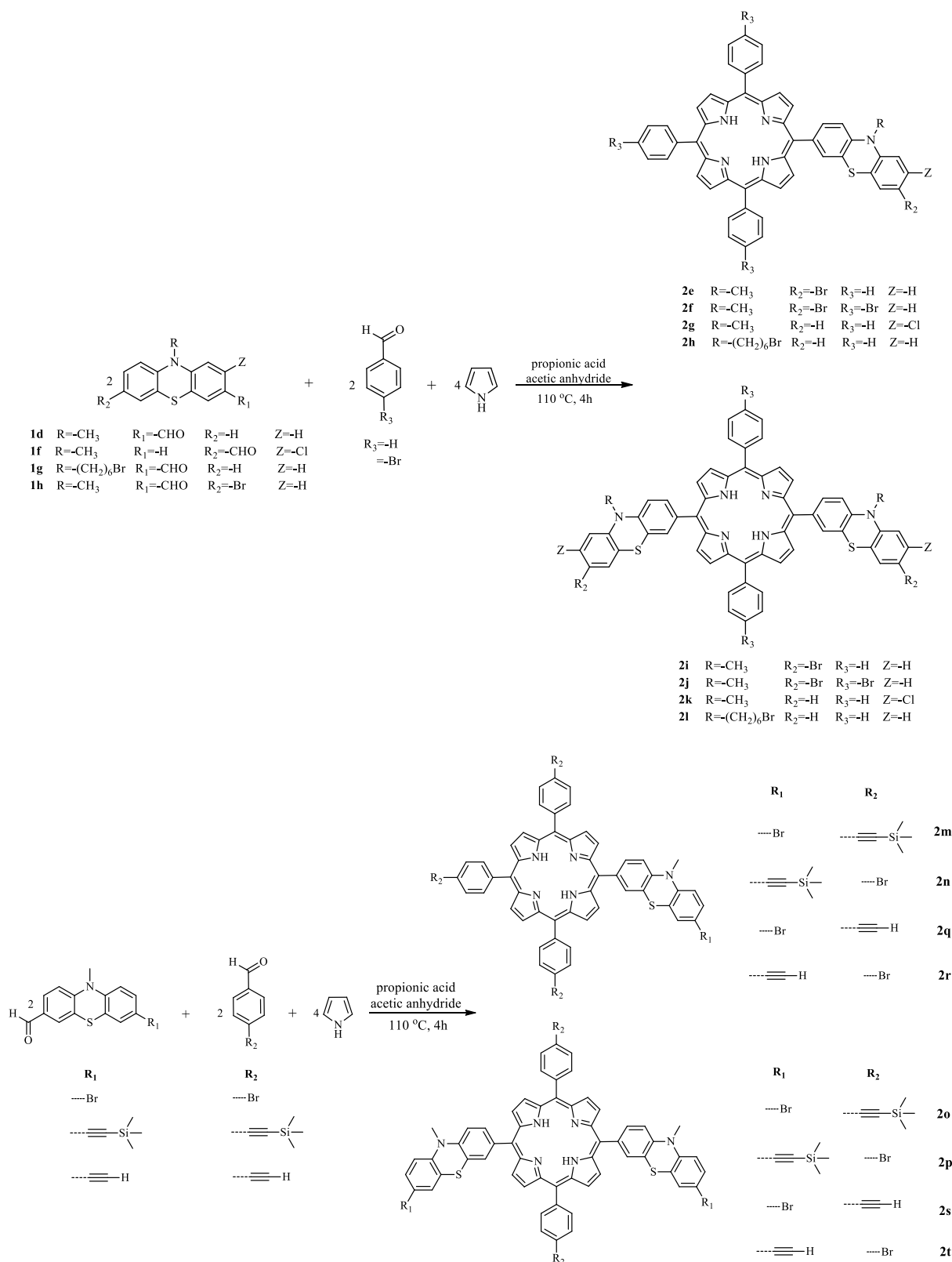
A mezo-fenotiazinil-porfirinek (MPP) a porfirin gyűrűhöz közvetlenül kapcsolódó (hetero) aromás egységek és fenotiazin kromoforokon alapuló azaheterociklusos rendszerek. Egy sor lineáris π -konjugált oligomert, köztük oligofenotiazinokat kötöttek a porfirin gyűrűre, hogy csillag alakú szubsztituált porfirinek hozzanak létre, amelyek jó jelöltek fluoreszcenciát kibocsátó anyagoknak.

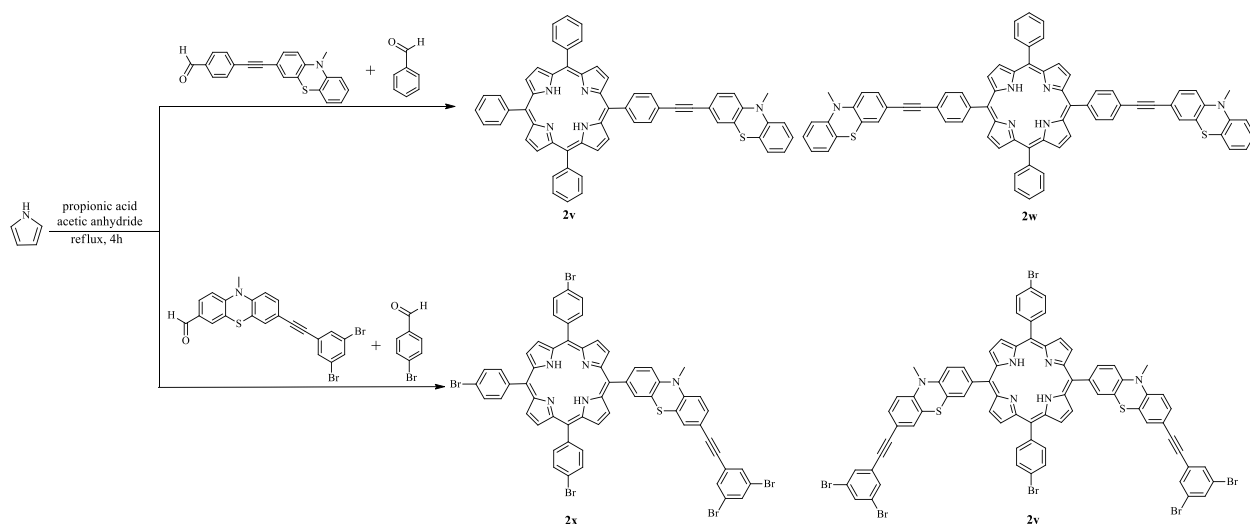
A (hetero)aril-aldehidek pirrollal történő sztöchiometrikus arányban történő kondenzációja az A₄ típusú mezo-arilporfirinek közvetlen előállítására alkalmazhatóak. A legjobb kiterelés a fenotiazin egység nélküli mezo-arilporfirinek (**2a**, **2b**, **2c**) érték el, a kiindulási aldehidek jobb oldhatósága és a fenotiazin-karbaldehyd nem sík, hanem tál alakú szerkezete által kiváltott sztérikus kontroll miatt (4. ábra). Az előállított vegyületek szerkezete NMR és HRMS mérésekkel lett igazolva.



4. ábra. Mezo-(hetero)aril-porfirinek Adler-Longo szintézise

Egyedényes szintetikus eljárással sikeresen előállítottak olyan mezo-fenotiazinil-porfirineket, amelyek egy vagy két fenotiazin egységet tartalmaznak közvetlenül a porfirin vázhoz kapcsolva. A 10-alkil-10H-fenotiazin-karbaldehidek és aromás-aldehid (vagy 4-bróm-benzaldehid) és pirrol Adler-Longo vegyes kondenzációs reakciója A₃B- és A₂B₂-típusú MPP keverékét eredményezte (5. ábra). A vegyületek többszöri oszlop-kromatográfiás eljárással lettek megtisztítva.



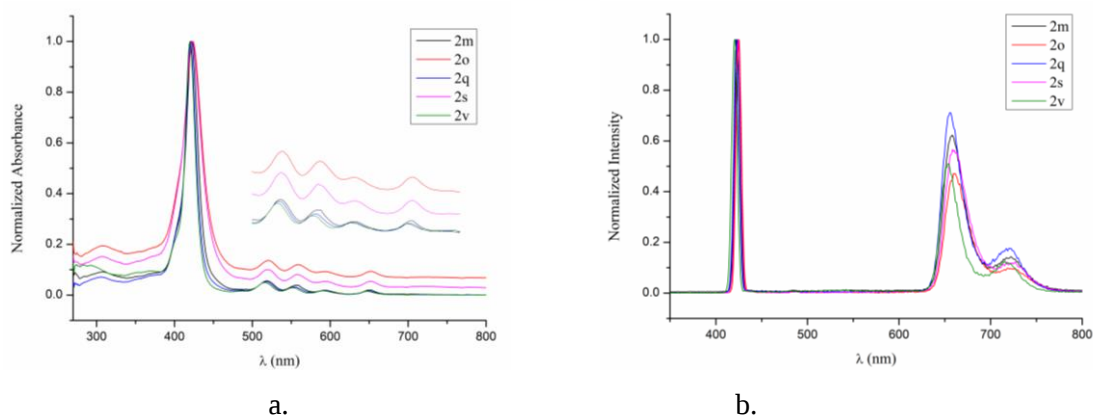


5. ábra. Mezo-fenotiazinil-porfirinek Adler-Longo szintézise

3. MPP SZÁRMAZÉKOK OPTIKAI TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA¹⁸

Az előállított szabad bázisú MPP fotó fizikai tulajdonságait elektronikus abszorpciós és emissziós spektroszkópiával tanulmányozták semleges és savas formában egyaránt. Az etinil hidak bevitelle a fenotiazin és az aromás egységek közé hatékony stratégiának bizonyult a π konjugált rendszerek kiterjesztésére, melyek jelenléte hatással van a porfirinek abszorpciós sávjaira, ezek kiszélesedését és észrevehető batokrom eltolódását eredményezi, így az újonnan előállított vegyületek intenzív vörös fényt kibocsátásra alkalmasak, relatív nagy kvantumhatásfokkal.

Az új MPP-származékok UV-Vis abszorpciós spektrumában (6a. ábra) fokozott szubsztituens hatást figyelhető meg, az abszorpciós sávokon az elektrondonor fenotiazin-rész jelenléte miatt: egy intenzív 250 nm körüli sáv a π - π^* átmenetnek megfelelően, majd egy erős közeli UV Soret sáv 419-424 nm között, majd négy alacsony intenzitású etio típusú Q sáv a látható 541-659 nm spektrális régióban. A vizsgált MPP származékok Soret sávjának batokrom eltolódása a mezo pozícióban lévő, elektronban gazdag fenotiazin egységek növekvő számához, valamint az intramolekuláris donor-akceptor molekulaváz jelenlétéhez köthető. Az etinil híd bevitelle a molekulában a Soret sáv enyhe batokrom eltolódását (4 nm) eredményez, amelyet nagyon jól szemléltet a **2o** vegyület spektruma. Hasonló abszorpciós spektrumot eredményeznek azok a vegyületek, amelyek perifériás fenil csoportjainak funkcionálizálása egy fenotiazin csoporttal történik egy etinil hídon keresztül. Ezek a spektrális jellemzők azt mutatják, hogy az UV-Vis abszorpciós spektrumokat elsősorban a porfirin kromofor rendszer hozza létre, a szubsztituensek gyenge elektronikus/ szterikus auxokrom hatásokkal vesznek részt.



6. ábra. A **2m**, **2o**, **2q**, **2s** és **2v** vegyületek normalizált abszorbanca (a.), és emissziós (b.) spektruma (10^{-5} M és 10^{-6} M CH_2Cl_2 -ben)

Az A₃B típusú porfirinek esetében az A₂B₂ típusúakhoz képest nagyobb moláris abszorpciót eredményez, amely a vegyületek kevésbé szimmetrikus szerkezetére vezethető vissza, ami előnyös tulajdonság a porfirin alapú festékanyagok abszorpció sávjának kiszélesedésére és vöröseltolódására.

Soret sávon történő gerjesztéskor mindegyik porfirin-származék vörös-narancssárga emisszióval rendelkezik, CH₂Cl₂ oldatban, valamint nagy Stokes eltolódással (8410-8691 cm⁻¹) jellemezhetőek (6b. ábra). A kvantumhatásfokuk (Φ_F) 0,11-0,25 között található, amely a vörös emittáló anyagok jelöltjeinek a sorába sorolja ezen vegyületeket. A vegyületek Φ_F értékeinek a meghatározására mezo-tetrafenil-porfirint (TPP) mint standardot alkalmaztak, majd az ismert egyenlet segítségével (Williams összehasonlító módszerrel) lett kiszámolva.

1. Táblázat. Az etinil-MPP-származékok optikai tulajdonságai

Cpd	λ _{abs} [nm]						λ _{em} [nm]	Stokes shift [cm ⁻¹]	Φ _F ^b
	Ptz	Soret ^a ε [mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Q ₄	Q ₃	Q ₂	Q ₁			
2m	251	422 (239167)	519	556	593	650	658	8499	0.23
2n	252	419 (172178)	518	555	591	649	655	8485	0.21
2o	252	424 (165464)	520	558	594	651	659	8410	0.21
2p	253	421 (79531)	520	557	591	651	658	8443	0.20
2q	252	421 (283687)	518	554	591	651	659	8691	0.22
2r	252	420 (248390)	519	553	589	648	655	8542	0.21
2s	252	423 (189598)	520	559	590	650	658	8555	0.21
2t	252	421 (111910)	519	556	591	650	657	8532	0.20
2v	252	420 (95878)	514	553	591	648	651	8448	0.23
2w	252	422 (173379)	518	554	591	649	656	8452	0.25
2x	253	419 (184003)	517	555	592	649	655	8599	0.21
2y	251	421 (173811)	519	557	593	651	654	8462	0.11

$$\Phi_S = \Phi_{TPP} \times (F_S/F_{TPP}) \times (A_{TPP}/A_S) \times (n_{TPP}/n_S)^2$$

Φ_S – a standard kvantumhatásfoka

F – az emissziós intenzitás területe

A – az oldat abszorbanciája a gerjesztési hullámhosszon

n – az alkalmazott oldoszer refrakciós indexe.

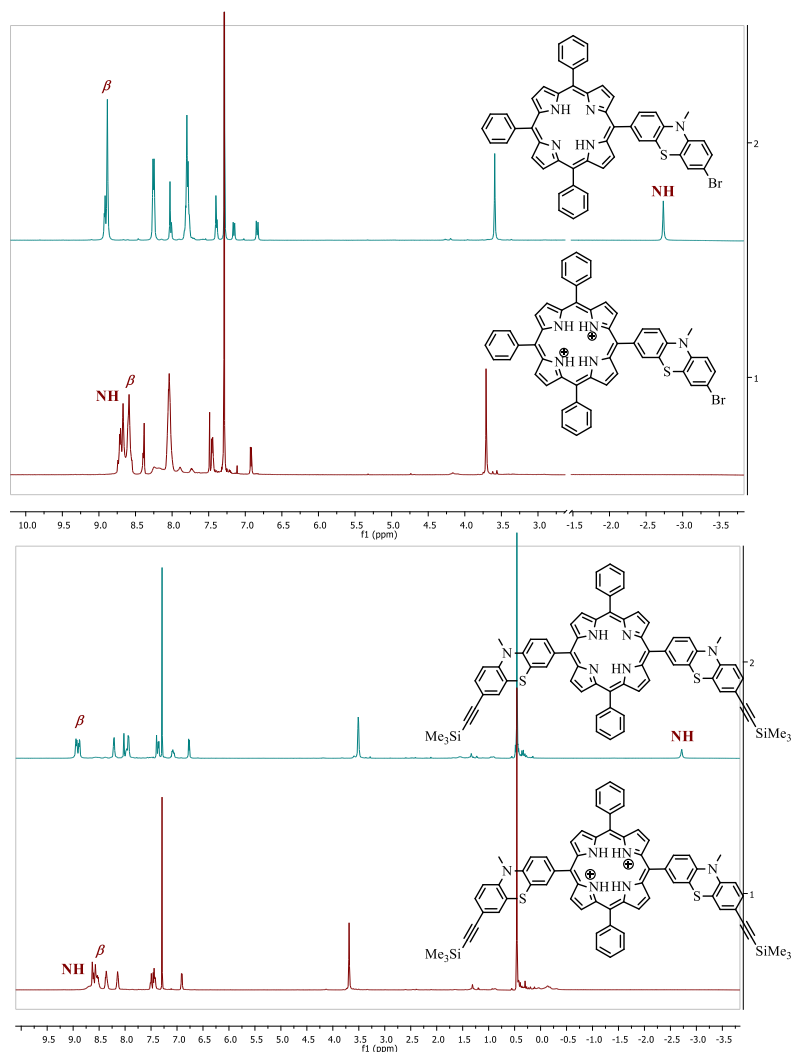
A fenotiazinil-porfirin mezo pozícióinak funkcionálizálása etinil csoportokkal az emissziós maximumok batokróom eltolódását és nagyobb kvantumhatásfokot eredményezett. Az újonnan szintetizált vegyületek esetében a tetrafenil porfirin vázhoz etinil hidakon keresztül kapcsolt fenotiazin egységekkel rendelkező porfirinek emissziós sávja nem változott a TPP-hez viszonyítva, de a kvantumhatásfok értéke lényegesen magasabb lett (1. Táblázat).

4. PORFIRINEK VISELKEDÉSE SAVAS KÖZEGBEN¹⁹

A porfirin-disavak a pirrol nitrogénatomok proponálásával állíthatók elő, és a semleges származékokhoz képest nagyobb hullámhossz értéknél intenzívebb és szélesebb abszorpció sávval rendelkeznek^{20, 21}. Az ilyen molekulák a szakirodalomban még szokás *hiperporfirineknek*²² is nevezni, nem írhatók le Gouterman²³ négy-orbitál modellel, mivel plusz atom pályák vesznek részt a molekula szerkezetében, amelyek töltésátviteli folyamatokhoz vezetnek a donor/akceptor csoport és a porfirin alapváz között. Ezek a plusz atompályák származhatnak egy fém-porfirinben lévő központi fémtől vagy sav/bázis által indukált hiperporfirinek esetén perifériás szubsztituensektől.

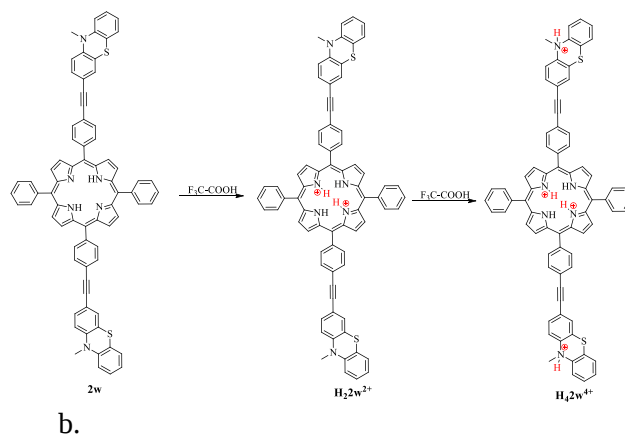
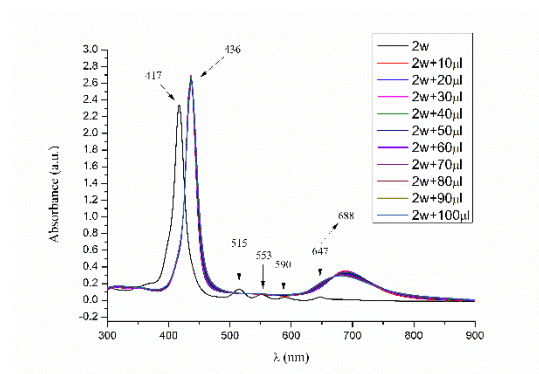
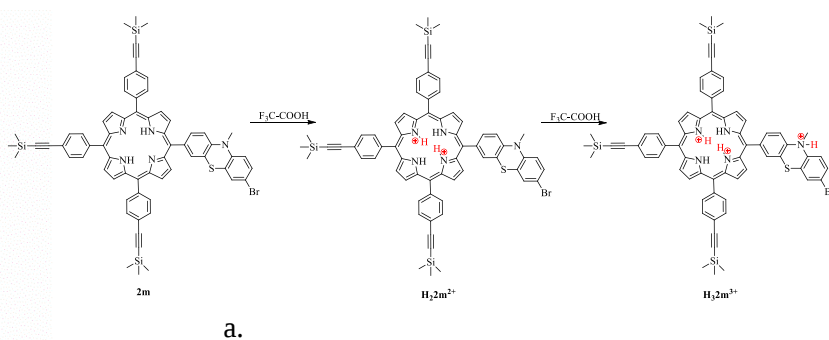
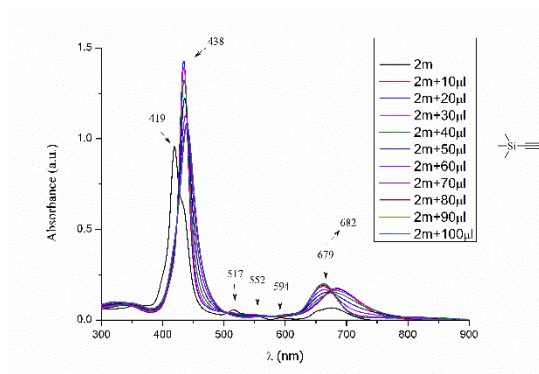
Az előállított etinil-MPP származékok fotofizikai tulajdonságainak lehetséges változásait vizsgálták erős savak jelenlétében. Az MPP-származékok protonálódási vizsgálata CH_2Cl_2 oldatban történt, titrálószerként trifluor-ecetsav (TFA) alkalmazásával. A TFA kis mennyiségekben történő adagolásával, az MPP makrociklusok belső nitrogén atomjain két proton kapcsolódik be, így létrejött a dikation forma ($\text{H}_2\text{MPP}^{2+}$), ebből adódóan megnőtt a porfirin gyűrű szimmetriája (D_{2h} -ről D_{4h} szimmetriára). A kapott vegyületek hipotetikus szerkezetét ^1H -NMR spektrális adatok alapján határozták meg (7. ábra).

A kapott hiperporfirinek fotofizikai tulajdonságait híg CH_2Cl_2 oldatban TFA-val történő közvetlen titrálással vizsgálták. Minden esetben határozott színváltozást figyeltek meg barnáról zöldre.



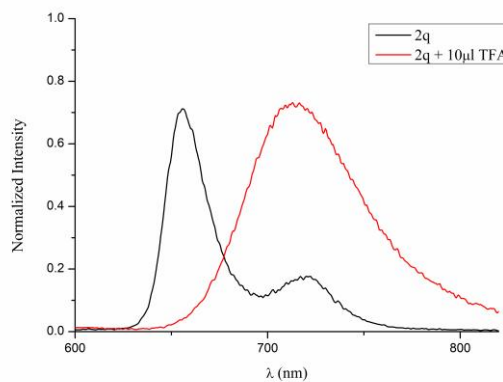
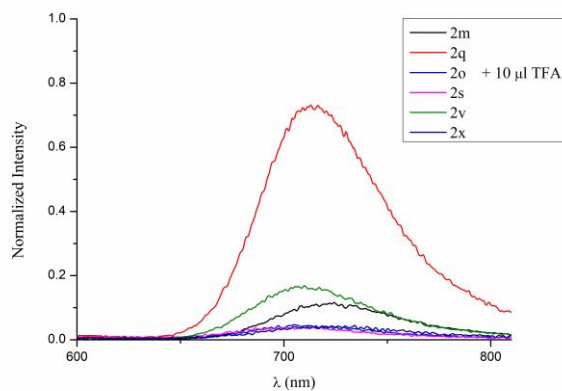
7. ábra. A **2e** és **2p** vegyület ^1H -NMR spektruma – semleges és savas forma – ($\text{CDCl}_3 + 10\mu\text{l TFA}$, 600 MHz)

A periférián funkcionizált etinil A_3B -típusú porfirin, **2m**, (8a. ábra) és az A_2B_2 -típusú TPP-etinil-fenotazin vegyület **2w** (8b. ábra) UV-Vis spektrumában észlelhető, hogy a növekvő mennyiségű TFA-val történő protonálással (10 μl -tól 100 μl -ig) a Soret sáv intenzívebb, és batokrom eltolódást mutat 19 nm-el az eredeti vegyülethez képest. A spektrumban megfigyelhető egy izobesztikus pont megjelenése, míg a hiperporfirin abszorbanciája 680 nm feletti helyzetét a protonálódás mértéke befolyásolta. A porfirin protonálódása 10 μl TFA hozzáadásánál megtörténik, kialakul a dikation forma, $\text{H}_2\text{2m}^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}}=682\text{nm}$) and $\text{H}_2\text{2w}^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}}=688\text{nm}$), D-A töltésátvitel jellemzi a donor fenotiazin perifériás egysége(i) és az akceptor protonált porfirin gyűrű között. További 30 μl TFA hozzáadása az abszorpciós maximum jelentős hipszokrom eltolódását idézi elő, a fenotiazin egység nitrogénatomján bekövetkezett protonálódás hatására, amely elnyomja a fenotiazin rész elektrondonor hatását $\text{H}_3\text{2m}^{3+}$ -ban ($\lambda_{\text{max}}=679\text{nm}$) és $\text{H}_4\text{2w}^{4+}$ ($\lambda_{\text{max}}=649\text{nm}$). Ezzel a feltételezéssel a fenotiazin gyengébb bázisnak bizonyul a porfirin vázhoz képest.



8. ábra. UV-Vis spektrumváltozások 10 μ l TFA hozzáadását követően etinil-MPP-hez (10^{-5} M DCM-ben): a) **2m** protonálódás, b) **2w** protonálódás

A H_2MPP^{2+} származékok fluoreszcenciás emissziós spektrumában a TFA adagolása az emissziós sáv intenzitásához vezet (9a. ábra). A **2q** vegyület esetében 10 μ l TFA adagolása az emissziós sáv batokrom eltolódását okozza (9b. ábra), amely egyértelmű bizonyítéka a hatékony energiaátviteli folyamatoknak etinil csoportokkal történő perifériás funkciók csoportok jelenléte.



9. ábra. Protonált vegyületek emissziós spektruma a) H_2MPP^{2+} ; b) nem protonál és protonált **2q** vegyület emissziós spektruma (10^{-6} M DCM-ben)

5. KÖVETKEZTETÉS

Egy sorozat A₃B és A₂B₂ típusú fenotiazinil-porfirin származékok szintézisét valósították meg, különböző szintetikus módszereket alkalmazva. Kényelmes egyedényes (one pot synthesis) eljárást dolgoztak ki a porfirin-fenotiazinil egységet tartalmazó mezo-MPP származékok szintézisére.

Az új MPP-származékok UV-Vis abszorpciós spektrumában nagymértékű szubsztituens hatás volt megfigyelhető az abszorpciós sávokon, az elektrondonor fenotiazin-rész jelenléte miatt: egy intenzív 250 nm körüli sáv jelent meg, amelyet a fenotiazin-molekula π - π^* átmenetei hoznak létre. A 425 nm-en (közel UV tartományban) megjelenő intenzív Soret sáv és négy (szabadbázis-MPP) alacsony intenzitású etio-típusú Q sáv látható spektrális tartományban (541-659 nm). A kapott új heterociklusos vegyületek vörös-narancssárga fluoreszcenciát mutattak, nem számottevő Stokes-eltolódás értékekkel, és kisebb kvantumhatásfokkal rendelkeznek, kivéve a 2q vegyület esetét, amely egy A₃B típusú (trimetil-szilil)etinil-porfirin, és ez a tulajdonság egyértelmű bizonyítékot adott a hatékony energiaátviteli folyamatokra.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- ¹ Kralova J. Novel porphyrin conjugates with a potent photodynamic antitumor effect: differential efficacy of mono- and bis-[beta]-cyclodextrin derivatives in vitro and in vivo. *Photochem. Photobiol.* **2006**, 82(2), 432-438,
- ² Pluta K., Morak-Mlodawska B., Jelen M., Recent progress in biological activities of synthesized phenothiazines. *Eur. J. Med. Chem.*, **2011**, 46(8), 3179-3189,
- ³ Sudeshna G., Parimal K., Multiple non-psychiatric effects of phenothiazines: a review. *Eur. J. Pharmacol.* **2010**, 648-684,
- ⁴ Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R., Handbook of porphyrin science, vols. 1-20. Academic Press; **2000**
- ⁵ Huang Z. A review of progress in clinical photodynamic therapy, technology in cancer research and treatment. *Tech. Can. Res. Treat.* **2005**, 4(3), 283-293,
- ⁶ Allison R. R., Downie G. H., Cuenca R., Hu X. H., Childs C. J. H., Sibata C. H., Photosensitizers in clinical PDT. *Photodiagnosis Photodynamic Ther.* **2004**, 1, 27-42,
- ⁷ Qiu X., Lu R., Zhou H., Zhang X., Xu T., Liu X., et al. Synthesis of phenothiazine functionalized porphyrins with high fluorescent quantum yields. *Tetrahedron Lett* **2008**, 49, 7446-7449,
- ⁸ Wong M. S., Bosshard C., Gunter P., Crystal engineering of molecular NLO materials. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 837-842,
- ⁹ He G. S., Tan L. S., Zheng Q., Prasad P. N., Multiphoton absorbing materials: molecular designs, characterizations, and applications. *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 1245-330,
- ¹⁰ Biesaga M., Pyrzynska K., Trojanowicz M., *Talanta*, **2000**, 51, 209-214,
- ¹¹ Fleischer E. B., Wang J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 3498-3502,
- ¹² Walker V. E. J., Castillo N., Matta C. F., Boyd R. J., *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 10315-10324,
- ¹³ P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, 58, 625-631,
- ¹⁴ Adler A. D., Longo F. R., Finarelli J. D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L. J., *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476-483,
- ¹⁵ Lindsey J. S., Schreiman I. C. Hsu H. C., Kearney P. C., Marguerettaz A. M., *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827-834,
- ¹⁶ Gal E., Brem B., Pereteanu I., Gaina L., Lovasz T., Perde-Schrepler M., Cristea C., Silaghi-Dumitrescu L., *Dyes Pigments*, **2013**, 99, 144-154,
- ¹⁷ Brem B., Gal E., Gaina L., Cristea C., Gabudean A. M., Astilean S., Silaghi-Dumitrescu L., *Dyes and Pigments* **2015**, 9, 123-134,
- ¹⁸ Molnar E., Gal E., Gaina L., Cristea C., Fischer-Fodor E., Perde-Schrepler M., Achimas-Cadariu P., Focsan M., Silaghi-Dumitrescu L., *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, 21, 3178-3184,
- ¹⁹ Molnar E., Gál E., Găină L., Cristea C., Silaghi-Dumitrescu L., *Molecules* **2020**, 25(19), 4546-4551,
- ²⁰ Guo H., Jiang J., Shi Y., Wang Y., Liu J., Dong S., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 10185-10189,
- ²¹ Guo H., Jiang J., Shi Y., Wang Y., Liu J., Dong S., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 587-594,
- ²² De Luca G., Romeo A., Scolaro L. M., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 14135-14141,
- ²³ Gouterman M., *The Porphyrins*, Academic Press., New York, **1978**, 3