

# Chemosensory porfiryne. Oddziaływanie 2H-porfiryn z wybranymi akceptorami elektronowymi

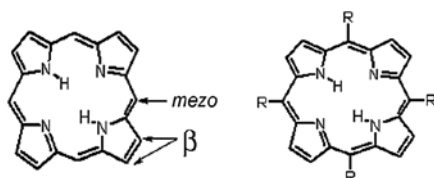
Gabriela DYRDA\*, Rudolf SŁOTA – Zakład Chemii Ogólnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski, Opole, Polska; Giuseppe MELE – Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento, Lecce, Italia

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, **68**, 4, 396–401

## Wstęp

Porfiryne, naturalnie występujące związki makrocykliczne, ze względu na niezwykle właściwości fizykochemiczne, są obiektem intensywnych badań. Chemia sensorów i biosensorów porfirynowych, to obecnie jeden z najbardziej rozwijanych kierunków badań tych substancji [1 ÷ 5].

Budowa porfiryne oparta jest na szkielecie molekularnym porfiryne, (Rys. 1), do którego można wprowadzić podstawniki w pozycji mezo lub  $\beta$ . W metaloporfiryinach, jon metalu może zawierać podstawniki aksjalne.

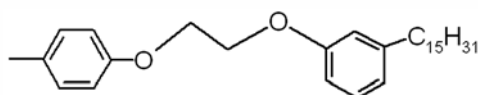


Rys. 1. Część cząsteczki porfiryne i mezo-podstawionej (R) porfiryne

Kompleksy porfiryne z metalami mają intensywne pasmo absorpcji (pasmo Soreta) w zakresie 400–420 nm i dwa słabsze pasma Q w zakresie 450–700 nm, natomiast dla porfiryne bez metalu obserwuje się cztery pasma Q. Różnice te wynikają z odmiennego rozkładu gęstości elektronowej w metaloporfiryinach (MPp) i wodoroporfiryinie ( $H_2Pp$ ) [6].

Porfiryne mają zdolność do wiązania gazów, co wykorzystuje się w układach chemosensorów, których zasadniczym elementem jest cienki film porfiryne, naniesiony na powierzchnię określonego nośnika. Mogą to być polimery (PCV, PS), żel silanowy [5, 7 ÷ 9], bądź szkło [10]. Sensory porfiryne mogą być wykorzystane do detekcji amin [9, 11, 12], HCl i  $NO_2$  [12 ÷ 14]. Porfiryne, które nie zawierają skompleksowanego metalu, typu  $H_2Pp$ , pod wpływem oddziaływania z akceptorami elektronowymi zmieniają swoją barwę – z początkowo purpurowej na zieloną, w wyniku redystrybucji gęstości elektronowej w układzie chromoforowym makropierścienia [15]. Jest to specyficzna cecha tych substancji i może ona stanowić motywację do badań nad ich wykorzystaniem w chemosensorych.

W przedstawionej pracy jako nośnika użyto płytki szklanej, na którą naniesiono cienki film porfiryne zawierającej cztery grupy 3-pentadecylo-fenoksyetoksyfenylowe w pozycji „mezo” ( $H_2Pp-R_4$ ). Podstawnik R pokazano na Schemacie 1.



Schemat 1

W artykule omówiono wyniki uzyskane w cyklu badań wstępnych tego układu. Ich podstawowym celem było sprawdzenie przydatności zastosowanej porfiryne jako chemosensora oraz ocena jej trwałości w środowisku wybranych akceptorów elektronowych. Badania wy-

konano w układzie sensor porfirynowy-faza gazowa, z udziałem HCl,  $CF_3COOH$  (TFA) i  $BF_3$ . Dla porównania, wykonano podobne badania z udziałem tej samej porfiryne w benzenie.

## Cześć doświadczalna

### Stosowane materiały

5,10,15,20-tertrakis-[-4-2-(3-pentadecylofenoksy)-etoksy]fenyloporfiryne,  $H_2Pp-R_4$ , zsyntezowano zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [16].

Benzen, dichlorometan oraz użyte akceptory elektronów:  $BF_3 \cdot Et_2O$ ,  $CF_3COOH$  (TFA) i HCl, wszystkie cz.d.a., pochodziły z firmy Sigma Aldrich.

Nośnik stanowiła cienka płytka szklana o grubości 0,15 mm (typowe szkiełko mikroskopowe, 20x20 mm).

### Aparatura i metodyka badań

#### Przygotowanie chemosensora i jego reakcja z akceptorem elektronów.

Cienką warstwę chemosensora uzyskiwano poprzez zanurzenie płytki szklanej (nośnika) w roztworze badanej porfiryne w dichlorometanie ( $c = 1 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>). Po wysuszeniu oceniano jej jakość na podstawie widma UV-Vis. Procedurę powtarzano kilkakrotnie, do uzyskania równomiernej warstwy porfiryne na powierzchni płytki.

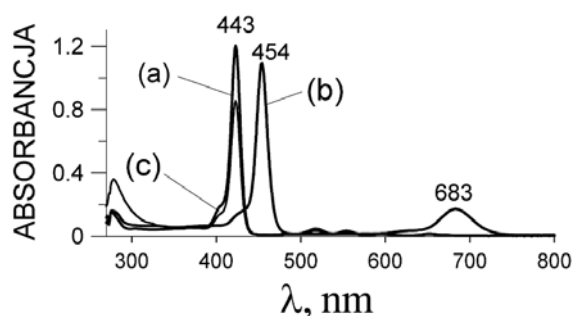
Badania w fazie ciekłej (benzen) wykonano poprzez dodanie do układu takiej ilości akceptora, aby nastąpiła całkowita przemiana rozpuszczonej porfiryne w formę zieloną. Z kolei płytki z naniesioną warstwą porfiryne poddawano bezpośrednio działaniu par danego akceptora elektronów.

#### Badania spektroskopowe

Widma absorpcyjne rejestrowano w zakresie 250–800 nm na spektrofotometrze JASCO V-670 (oprogramowanie Jasco Spectra Manager V.2) w roztworze porfiryne w benzenie, natomiast widma cienkich warstw mierzono bezpośrednio na płycie.

## Wyniki i dyskusja

### Oddziaływania chemosensora porfiryneowego z akceptorami w fazie ciekłej



Rys. 2. Zmiany w widmie UV-Vis  $H_2Pp-R_4$  w benzenie pod wpływem gazowego HCl; (a) forma wyjściowa; (b) forma zielona; (c) po azotowaniu (24 h)

Autor do korespondencji:

Dr Gabriela DYRDA, e-mail: gaba@uni.opole.pl

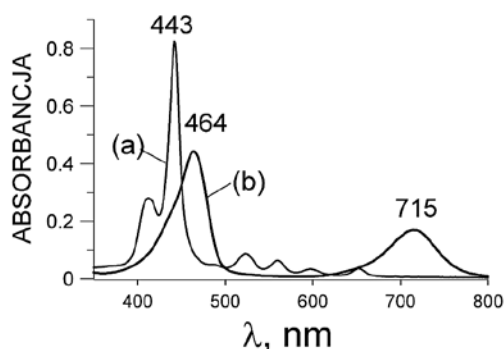
Stopień degradacji porfiryny pod wpływem oddziaływania z akceptorem elektronów

akceptor	HCl	TFA	BF <sub>3</sub>
stopień degradacji	3%	30%	15%

Zmiany obserwowane w widmie UV-Vis przedstawiono na Rysunku 2. Miały one podobny charakter, niezależnie od użytego akceptora elektronów. Początkowo purpurowy roztwór porfiryny, (Rys. 2a), w czasie reakcji z akceptorem elektronowym zmieniał barwę na zieloną, (Rys. 2b). W widmie formy zielonej pojawia się pojedyncze pasmo Q o większej intensywności niż dla formy wyjściowej. Zaobserwowane zmiany przypisuje się tworzeniu form protonowanych [15, 17, 18] lub adduktów 1:1, czy 1:2 [19, 20].

Możliwy jest proces odwrrotny, czyli powrót z formy zielonej do purpurowej, jeśli przez badany roztwór przepuszcza się strumień gazowego azotu (Rys. 2c). W przypadku badań w benzenie zaobserwowano to tylko dla HCl. Stwierdzono, że w tej reakcji ok. 30% porfiryny uległo degradacji. Natomiast w przypadku reakcji porfiryny z TFA i BF<sub>3</sub>, powrót do formy wyjściowej był możliwy wyłącznie po dodaniu pewnej ilości trietyloaminy (TEA) do roztworu formy zielonej.

### Oddziaływania chemosensora porfiryнового z akceptorami w fazie stałej



Rys. 3. Reakcja H<sub>2</sub>Pp-R<sub>4</sub> z TFA

Widmo absorpcyjne uzyskane dla cienkiej warstwy badanej porfiryny przedstawiono na Rysunku 3. (linia a). Ma ono cechy charakterystyczne dla porfiryn bez metalu [6]. Pod wpływem akceptora, podobnie jak w benzenie, następuje przejście z pierwotnej formy purpurowej w zieloną, (Rys. 3; linia b). We wszystkich badanych przypadkach charakter tej przemiany był podobny jak w układzie z użyciem TFA. Różnice dotyczyły jedynie położenia poszczególnych pasm w widmie UV-Vis (Tab. 1).

Tablica 1

Położenie pasm absorpcyjnych ( $\lambda_{\max}$ ) w widmach UV-Vis zielonej formy porfiryny w zależności od użytego akceptora elektronów

akceptor	HCl	TFA	BF <sub>3</sub>
$\lambda_{\max}$ , [nm]	477 722	464 715	473 729

Stwierdzono, że możliwy jest powrót z formy zielonej do purpurowej, po umieszczeniu płytki z zaadsorbowanym akceptorem w strumieniu gazowego azotu. Proces ten jest długotrwały i tylko w układzie z HCl udało się odtworzyć formę wyjściową, po 130 h azotowania. W przypadku pozostałych akceptorów, TFA i BF<sub>3</sub>, zmiany w widmie UV-Vis obserwowane w podobnym okresie były nieznaczne. Świadczy to o silniejszym związaniu tych akceptorów z cienką warstwą chemosensora.

Niezależnie od rodzaju użytego akceptora, odtworzenie purpurowej formy wyjściowej jest możliwe po potraktowaniu płytek z wygenerowaną zieloną formą porfiryny oparami TEA. W tym przypadku powrót do purpurowej formy początkowej następuje natychmiast.

W każdym z badanych układów stwierdzono częściową degradację porfiryny (Tab. 2). Największy stopień degradacji porfiryny wykazywał układ poddany działaniu TFA (30%).

### Podsumowanie

Wykonane badania wskazują, że testowana porfiryna, w postaci cienkiej warstwy efektywnie oddziałuje z akceptorami elektronów, takimi jak: HCl, TFA, czy BF<sub>3</sub>. Można to zaobserwować wizualnie, gdyż pod wpływem akceptorów układ zmienia barwę z purpurowej na zieloną i proces ten jest (przynajmniej częściowo) odwracalny. Na tym etapie badań nie udało się ustalić, jakie czynniki mają zasadniczy wpływ na zaobserwowaną degradację porfiryny. Natomiast charakter reakcji zastosowanej porfiryny na obecność akceptora elektronów wykazuje cechy typowe dla chemosensorów. Dlatego też prace badawcze w tym zakresie będą kontynuowane.

### Literatura

- Lu X., Zhao D., Song Z., Wu B., Lu B., Zhou X., Xue Z.: *A valuable visual colorimetric and electrochemical biosensor for porphyrin*. *Biosensors and Bioelectronics* 2011, **27**, 172–177.
- Dargiewicz J., Radzki S.: *Chemi- i biosensory optyczne wykorzystujące porfiryny*. *Acta Bio-Optica et Informatica Medica* 2002, **8**, 119–131.
- di Natale C., Monti D., Paolesse R.: *Chemical sensitivity of porphyrin assemblies*, *Materials Today* 2010, **13**, 7–8, 46–52.
- D'Amico A., di Natale C., Paolesse R., Macagnano A., Mantini A.: *Metalloporphyrins as basic material for volatile sensitive sensors*. *Sensors and Actuators B* 2000, **65**, 209–215.
- Purrello R., Gurrieri S., Lauceri R.: *Porphyrin assemblies as chemical sensors*. *Coordination Chemistry Reviews* 1999, **190–192**, 683–706.
- Gouterman M., Hanson L.K., Khali G. E., Bucher J.W., Ruhbocka K., Dolphin D.: *Porphyrins. XXXI. Chemical properties and electronic spectra of d<sub>0</sub> transition-metal complexes*. *Journal of the American Chemical Society* 1975, **97**, 11, 3142–3149.
- Delmarre D., Méallet R., Bied-Charreton C., Pansu R.B.: *Heavy metal ions detection in solution, in sol-gel and with grafted porphyrin monolayers*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1999, **124**, 23–28.
- Radloff D., Matern C., Plaschke M., Simon D., Reichert I., Ache H.J.: *Stability improvement of an optochemical heavy metal ion sensor by covalent receptor binding*. *Sensors and Actuators B* 1996, **35–36**, 207–211.
- Delmarre D., Bied-Charreton C.: *Grafting of cobalt porphyrins in sol-gel matrices: application to the detection of amines*. *Sensors and Actuators B* 2000, **62**, 136–142.
- Dolci L.S., Marzocchi E., Montalti M., Prodi L., Moni D., di Natale C., D'Amico A., Paolesse R.: *Amphiphilic porphyrin film on glass as a simple and selective solid-state chemosensor for aqueous Hg<sup>2+</sup>*. *Biosensors and Bioelectronics* 2006, **22**, 399–404.
- Delmarre D., Veret-Lemarinier A.V., Bied-Charreton C.: *Spectroscopic properties of Sn(IV) tetrapyrrolyl and tetramethylpyridinium porphyrins in solution and in sol-gel matrices*. *Journal of Luminescence* 1999, **82**, 57–67.
- Nakagawa K., Kumon K., Tsutsumi Ch., Tabuchi K., Kitagawa T., Sadaoka Y.: *HCl gas sensing properties of TPPH dispersed in various copolymers*. *Sensors and Actuators B* 2000, **65**, 138–140.
- Mineo P., Scamporrino E., Spina E., Vitalini D.: *Synthesis and characterization of copolyformals containing electron-rich or electron-poor porphyrin units in the mainchain and their use as sensors*. *Sensors and Actuators B* 2013, **188**, 1284–1292.
- Itagaki Y., Deki K., Nakashima S-I., Sadaoka Y.: *Development of porphyrin dispersed sol-gel films as HCl sensitive optochemical gas sensor*. *Sensors and Actuators B* 2006, **117** 302–307.
- Akins L., Zhu H.R., Guo Ch.: *Aggregation of Tetraaryl-Substituted Porphyrins in Homogeneous Solution*. *The Journal of Physical Chemistry* 1996, **100**, 5420–5425.
- Attanasi O.A., Del Sole R., Filippone P., Mazzetto S.E., Mele G., Vasapollo G.: *Synthesis of novel lipophilic porphyrin-cardanol derivatives*. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 2004, **8**, 1276–1284.

17. Weinkauff J. R., Cooper S.W., Schweiger A., Wamser C.C.: *Substituent and Solvent Effects on the Hyperporphyrin Spectra of Diprotonated Tetraphenylporphyrin*. The Journal of Physics Chemistry A 2003, **107**, 3486–3496.
18. Rudine A.B., Del Fatti B.D., Wamser C.C.: *Spectroscopy of Protonated Tetraphenylporphyrins with Amino/ Carbomethoxy Substituents: Hyperporphyrin Effects and Evidence for a Monoprotonated Porphyrin*. The Journal of Organic Chemistry 2013, **78**, 6040–6049.
19. Mohajer D., S. Zakavi, S. Rayati, M. Zahedi, N. Safari, H. Reza Khavasi, S. Shahbazian: *Unique 1 : 2 adduct formation of meso-tetraarylporphyrins and meso-tetraalkylporphyrins with BF<sub>3</sub>: a spectroscopic and ab initio study*. New Journal of Chemistry 2004, **28**, 1600–1607.
20. Molami H., Dehghani H.: *Synthesis and characterization of new molecular complexation between free base meso-tetraarylporphyrins and nitrosonium ion as  $\pi$ -acceptor*. Inorganica Chimica Acta 2012, **384**, 133–136

\* Dr Gabriela DYRDA jest absolwentką Wydziału Mat-Fiz-Chem Uniwersytetu Opolskiego, na którym uzyskała tytuł doktora w dziedzinie nauk chemicznych. Jest adiunktem w Zakładzie Chemii Ogólnej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Zainteresowania naukowe: aktywność fotochemiczna i biochemiczna ftalocjanin i porfiryn, fotokataliza.  
e-mail: gaba@uni.opole.pl, tel. 77 452 7131.

Dr hab. inż. Rudolf SŁOTA jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, doktorat uzyskał na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej a tytuł doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Obecnie kieruje Zakładem Chemii Ogólnej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Zainteresowania naukowe: fizykochemia ftalocjanin i porfiryn, fotochemia, fotokataliza, spektroskopia elektronowa.

Prof. Giuseppe MELE jest absolwentem chemii Uniwersytetu w Bari, Włochy, na którym uzyskał tytuł doktora nauk chemicznych. Pracuje jako profesor nadzwyczajny w Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione na Università del Salento w Lecce, we Włoszech. Zainteresowania naukowe: kataliza i fotokataliza, synteza związków organicznych i metaloorganicznych, porfiryny i ftalocjaniny w materiałach hybrydowych.

**W roku Jubileuszu 85-lecia SITPChem**

## Zarząd Główny SITPChem ogłosił KONKURS

**na wspomnienie wydarzeń upamiętniających rozwój branży chemicznej w Polsce**

**pod hasłem**

## **Moje spotkanie z chemią świadkowie historii polskiej chemii**

Zaproszenie do udziału w Konkursie jest adresowane do chemików i przedstawicieli innych profesji, których losy zawodowe związane są z chemią i przemysłem chemicznym. Preferowane będą prace opisujące historyczne wydarzenia w fabrykach i instytucjach chemicznych (takie jak uruchomienia nowych instalacji, opracowania i modernizacje technologii, zmiana profilu produkcji lub przekształcenia struktury własnościowej). Interesują nas wspomnienia istotnych wydarzeń technicznych i zmian organizacyjnych oraz związanych z tym ludzkich losów.

**Prace oznaczone hasłem prosimy przesyłać** w formie elektronicznej na adres: sekretariat@sitpchem.org.pl lub w formie wydruku do: ZG SITPChem 00–043 Warszawa, ul. Czackiego 3/5

Proce mogą być uzupełnione fotografiami i innymi materiałami dokumentującymi opisywane wydarzenia.

W osobnej kopercie prosimy przesłać informacje o autorze i adres nadawcy.

**Termin nadsyłania prac – 30 czerwca 2014 r.**

Prace konkursowe będą ocenione przez Komisję Konkursową w Zarządzie Głównym SITPChem.

**Przewiduje się nagrody: I miejsce – 3000,00 zł;**

**II miejsce – 2000,00 zł; III miejsce – 1000,00 zł**

Przesyłając pracę na Konkurs Autor oświadcza, że nie była ona wcześniej nigdzie publikowana, ani złożona do druku w żadnym innym miejscu. Autor wyraża jednocześnie zgodę na publikację nadesłanej pracy po redakcji językowej oraz przekazuje prawa autorskie ZG SITPChem w Warszawie.

**Uwaga:** Wypowiedzi i opisy w przekazanym na Konkurs materiale nie mogą zawierać treści nieprawdziwych, ocen politycznych ani insynuacji w odniesieniu do opisywanych osób.