

# Sulfonatofenil porfirinų agregatų formavimosi ir savybių priklausomybė nuo pH ir koncentracijos

## The formation and properties of sulfonatophenyl porphine aggregates depending on pH and concentration

Agnė Kalnaitytė-Vengeliene<sup>1</sup>, Parveen Akhtar<sup>2</sup>, Ricardas Rotomskis<sup>1,3</sup>, Győző Garab<sup>2,4,5</sup>, Virginijus Barzda<sup>1,6,7</sup> and Saulius Bagdonas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Vilniaus universitetas, Lazerinių tyrimų centro Biofotonikos grupė, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius, Lietuva

<sup>2</sup> Eötvös Loránd Research Network, Biological Research Centre, Institute of Plant Biology, Temesvári körút 62, Szeged 6726, Hungary

<sup>3</sup> Nacionalinis vėžio institutas, Biomedicininės fizikos laboratorija, P. Baublio g. 3b, LT-08406 Vilnius, Lietuva

<sup>4</sup> Biofotonika Research and Development Ltd., Dózsa u. 7, Szeged 6720, Hungary

<sup>5</sup> University of Ostrava, Faculty of Science, Department of Physics, Chittussiho 10, Ostrava CZ-710 00, Czech Republic

<sup>6</sup> University of Toronto Mississauga, Department of Chemical and Physical Sciences, 3359 Mississauga Rd, Mississauga L5L 1C6, Canada

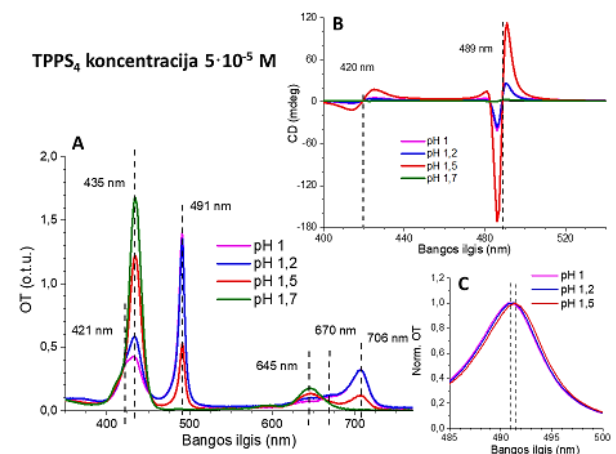
<sup>7</sup> University of Toronto, Department of Physics, 60 St. George St. Toronto, Toronto M5S 1A7, Canada  
[agne.kalnaityte@ff.vu.lt](mailto:agne.kalnaityte@ff.vu.lt)

Meso-tetra(4-sulfonatofenil)porfinas (TPPS<sub>4</sub>) plačiai ištirtas dėl savo gebėjimo sudaryti nekovalentiškai surištas supramolekulinės struktūras. Nors dauguma tyrimų atliekami su homogeniškais šimtų nanometrų dydžio agregatais, skirtingai išdėstyti agregatai gali toliau sąveikauti ir susiburti į gyviems organizmams būdingas sudėtingas hierarchines struktūras [1]. TPPS<sub>4</sub> molekulių savaiminis susirinkimas ir chiralinių agregatų susidarymas labai priklauso nuo tirpalo sudėties, koncentracijos, pH ir net įvairių išorinių veiksnių, tokių kaip sukūrinis maišymas ar sukimas. TPPS<sub>4</sub> ir kitų porfirinų agregatai jau pritaikomi keliose srityse, pvz., drėgmės biojutiškuose, dirbtinės šviesos energijos surinkimo ir perdavimo sistemose bei kaip fotodinaminės terapijos priemonės. Kokios terpės ar palinkos savybės paskatina TPPS<sub>4</sub> molekules savaime organizuotis į aukštesnio sudėtingumo hierarchines mikrostruktūras, nėra gerai suprantama, todėl ir buvo šio tyrimo motyvacija.

Tyrimė optiniais metodais tirtos skirtingos TPPS<sub>4</sub> koncentracijos nuo 10<sup>-4</sup> iki 10<sup>-6</sup> M, kai pH1, taip pat ir skirtingo pH (nuo 0,5 iki 4) terpės su trimis TPPS<sub>4</sub> koncentracijomis (5x10<sup>-5</sup>, 2x10<sup>-5</sup> ir 10<sup>-5</sup> M). Bandiniai buvo paruošti iš raudonų miltelių tirpinant TPPS<sub>4</sub> distiliuotame vandenyje. Siekiant gauti žalius agregatus, pridedamas atitinkamas kiekis HCl rūgšties (1 M), kad pH būtų sumažintas (C<sub>TPPS4</sub> ≈ 10<sup>-5</sup> M), o kai kuriuose bandiniuose TPPS<sub>4</sub> koncentracija didinta, pridedant monomerinio vandeninio tirpalo (C<sub>TPPS4</sub> ≈ 10<sup>-4</sup> M).

Optinio tankio (OT) spektrai TPPS<sub>4</sub> pH1 bandiniuose turi monomerų juostas ties 435 nm, 645 nm ir 706 nm, o agregatų juostos yra ties 421 nm, 491 nm ir 706 nm (1A pav.). Normuoti spektrai ties 491 nm agregatų juosta (1C pav.) parodė jos praplatėjimo ilgabangėje spektro pusėje sąsają su apskritimio dichroizmo (CD) signalo dydžiu (1B pav.). Buvo nustatyta, kad didžiausias CD signalas gautas bandiniuose su juostos ties 491 nm didžiausiu išplitimu (poslinkiu) į raudonąją spektro pusę. Taip pat buvo pastebėtas šios juostos (491 nm) ir juostos ties 421 nm pokyčių susietumas, kas nurodytų jų kilmę iš tapačių

porfirininių struktūrų. Nustatyta, kad didinama porfirino koncentracija ar mažinamas pH bei didėjantis OT ties agregatų juosta dar nereiškia, kad bus gaunamas didžiausias CD signalas, kuris atspindi molekulių chiralumą. Didžiausias CD signalas buvo nustatytas pH 1,5 tirpaluose, o TPPS<sub>4</sub> koncentracija buvo 5 · 10<sup>-5</sup> M.



1 pav. TPPS<sub>4</sub> (C<sub>TPPS4</sub> = 5 · 10<sup>-5</sup> M) skirtingo pH (1; 1,2; 1,5 ir 1,7) vandeniniame tirpale optinio tankio (A), apskritimio dichroizmo (B) ir normuoto optinio tankio ties 490 nm TPPS<sub>4</sub> agregatų smailės juosta (C) spektrai.

*Reikšminiai žodžiai:* meso-tetra(4-sulfonatofenil)porfinas (TPPS<sub>4</sub>), apskritimio dichroizmas, agregacija, pH.

### Literatūra

- [1] M. Pleckaitis, F. Habach, L. Kontenis, G. Steinbach, G. Jarockyte, A. Kalnaityte, I. Domonkos, P. Akhtar, M. Alizadeh, S. Bagdonas, V. Karabanovas, G. Garab, R. Rotomskis, V. Barzda, Structure and principles of self-assembly of giant “sea urchin” type sulfonatophenyl porphine aggregates, Nano Research, (2021), ISSN 1998-0124, doi.org/10.1007/s12274-021-4048-x.