

MARIA NOWAKOWSKA<sup>\*)</sup>, ANNA KAREWICZ, MAŁGORZATA KŁOS, SZCZEPAN ZAPOTOCZNYUniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii  
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

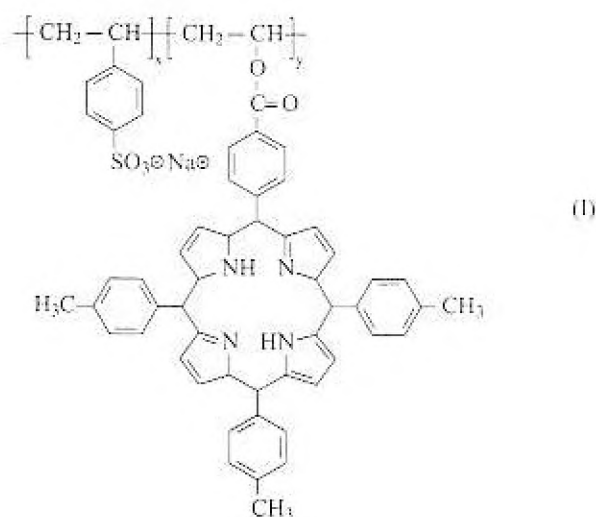
## Nowe rozpuszczalne w wodzie fotosensybilizatory polimerowe zawierające chromofory porfiryne

### NEW WATER SOLUBLE POLYMERIC PHOTOSENSITIZERS CONTAINING PORPHYRIN CHROMOPHORES

**Summary** — A comparison of photochemical properties of two amphiphilic polymers: statistical and block copolymers of sodium styrenesulfonate and 5-(4-acryloyloxyphenyl)-10,15,20-tritolylporphyrin [PSSS-*s*-Po and PSSS-*b*-Po, respectively — Formula (I)] is presented. It was demonstrated that both copolymers act as effective photosensitizers. Fluorescence quantum yield of porphyrin chromophores of PSSS-*s*-Po is much higher than of PSSS-*b*-Po. They can influence the photochemical reactions *via* energy transfer or electron transfer. The efficient charge separation in the aqueous solution containing the copolymer and viologen 1,1'-dipropylsulfonate was reached. The kinetics of the reaction of the photooxidation of polycyclic aromatic compounds (such as rubrene), solubilized in aqueous solution of the copolymer, was also investigated (Fig. 3).

**Key words:** antenna polymers, styrenesulfonate/5-(4-acryloyloxyphenyl)-10,15,20-tritolylporphyrin copolymers, photoinduced electron transfer, porphyrins, photosensitizers.

W ostatnich latach prowadzi się intensywne badania nad tzw. polimerami antenowymi, których zdolności fotofizyczne są zbliżone do odpowiednich zdolności złożonych wielocząsteczkowych systemów antenowych obecnych w organizmach roślin zielonych. Stwierdzono możliwość zastosowania polimerów tego typu do fotosensybilizacji różnego rodzaju reakcji fotochemicznych, np. syntezy związków organicznych, bądź też degradacji niektórych związków toksycznych obecnych w środowisku wodnym [1]. Duże zainteresowanie budzą obecnie układy zawierające chromofory porfiryne; wynika to zarówno z ich zdolności do absorbowania światła z zakresu widzialnego, jak i ze względu na ich kluczową rolę w procesie fotosyntezy. Cenne byłoby zatem otrzymanie rozpuszczalnych w wodzie polimerów zawierających hydrofobowe chromofory porfiryne. W niniejszym opracowaniu przedstawiamy porównanie właściwości fotofizycznych i fotochemicznych dwu rodzajów kopolimeru styrenosulfonian sodowy (SSS)/5-(4-akryloiloksyfenylo)-10,15,20-tritoliloporfiryna (Po): statystycznego (PSSS-*s*-Po) [wzór (I)] i blokowego (PSSS-*b*-Po). Oba te kopolimery otrzymano metodą polimeryzacji rodnikowej [2, 3], przy czym do syntezy PSSS-*b*-Po



zastosowano metodę polimeryzacji pseudożyjącej [3]. Na podstawie widm <sup>1</sup>H NMR stwierdzono, że PSSS-*s*-Po zawiera 19% mas. (6,5% mol.), natomiast PSSS-*b*-Po 13% mas. (4% mol.) merów porfirynowych. Chromatogramy GPC (detektor absorpcyjometryczny, dwie różne długości fali charakterystyczne dla absorpcji PSSS, bądź też Po) wykazują w przypadku obu kopolimerów obecność tylko jednego pasma (piku na chromatogramie) odpowiadającego obu długościom fali i temu samemu czasowi

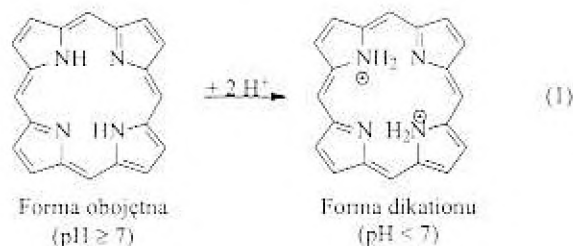
<sup>\*)</sup> Autor, do którego należy kierować korespondencję.

retencji. Pozwala to na stwierdzenie, że oba otrzymane związki są kopolimerami, nie zaś mieszaniną homopolimerów.

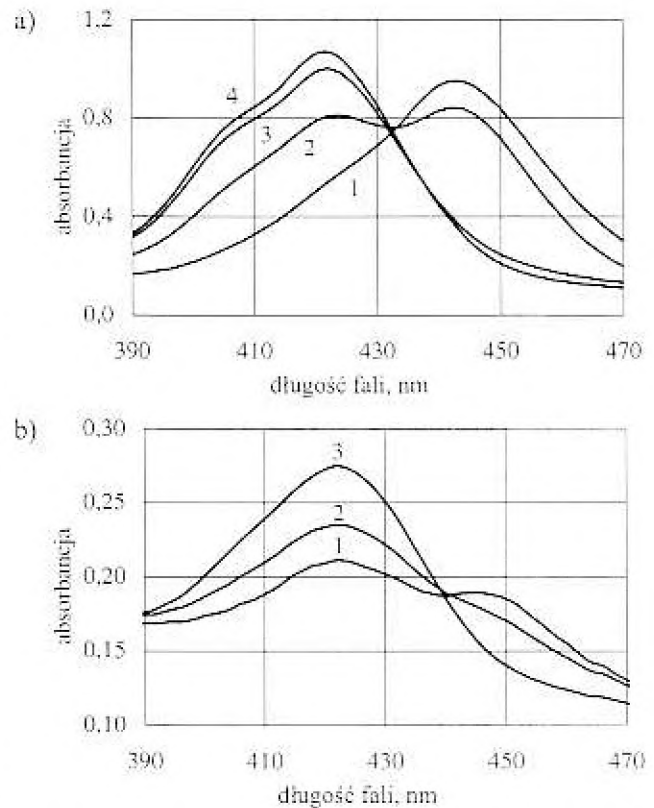
Ustaliliśmy, że makrocząsteczki badanych kopolimerów przybierają w roztworze wodnym konformację pseudomicelnarną. Objętość hydrodynamiczna łańcucha polimerowego zmniejsza się wraz z rosnącą zawartością merów hydrofobowych, co uniemożliwia wyznaczenie średnich mas molowych badanych kopolimerów wprost z pomiarów GPC. W przypadku PSSS-*b*-Po wagowo średnią masę molową kopolimeru ( $M_w$ ) określono na podstawie  $M_w$  prekursora (PSSS,  $M_w = 44\ 000$  g/mol) oraz składu kopolimeru jako równy 50 000 g/mol.

W celu zbadania polarności wnętrza pseudomiceli tworzonych w środowisku wodnym przez cząsteczki badanych kopolimerów, zsolubilizowano w nich cząsteczki pirenu, stanowiącego sondę molekularną [4]. Stosunek intensywności pasma III do pasma I struktury oscylacyjnej widma fluorescencji pirenu charakteryzuje polarność środowiska, w jakim się on znajduje — im większa wartość tego stosunku, tym mniej polarne środowisko. W przypadku pirenu zsolubilizowanego w mikrodomenach polimerowych PSSS-*s*-Po stosunek ten wynosi 0,77, zatem polarność wnętrza pseudomiceli jest nieco mniejsza od polarności metanolu (0,75). Natomiast w przypadku kopolimeru blokowego stosunek ten wynosi aż 0,92, a zatem wnętrza pseudomiceli PSSS-*b*-Po charakteryzuje się polarnością porównywalną z polarnością toluenu (0,90).

Właściwości fotofizyczne chromoforów porfiryńowych zależą od pH roztworu ze względu na ustalenie się równowagi kwasowo-zasadowej, którą można schematycznie przedstawić następująco:



Pasma charakterystyczne odpowiadające obu formom porfiryńy są obserwowane w widmach absorpcyjnych i emisyjnych badanych związków. Zbadano zatem zależność widm absorpcyjnych oraz emisyjnych badanych kopolimerów od pH ich wodnego roztworu. Na widmach absorpcyjnych PSSS-*s*-Po punkt izobestyczny obserwowano w wąskim zakresie pH od 5,5 do 7,0, a w roztworach o pH < 5,5 obecna była jedynie forma dikationu (rys. 1a) [5]. Natomiast w przypadku PSSS-*b*-Po nawet w warunkach pH = 1 wciąż występuje, obok dikationu, również forma obojętna (rys. 1b). Takie zachowanie badanego polimeru może sugerować, że wnętrza utworzonej w roztworze wodnym pseudomiceli wykazuje znaczną hydrofobowość, co utrudnia proto-



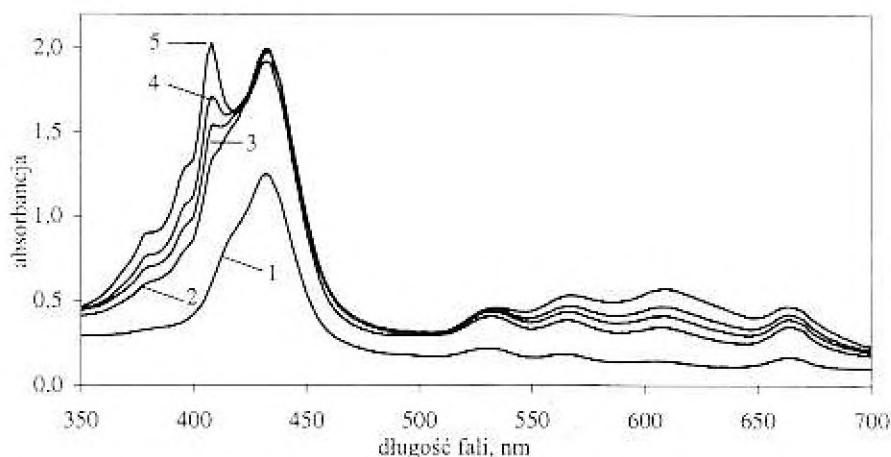
Rys. 1. Wpływ pH wodnego roztworu PSSS-*s*-Po (a) oraz PSSS-*b*-Po (b) na charakter ich widm UV-Vis; a) wartości pH: 1 — 2,6; 2 — 5,8; 3 — 7,3; 4 — 8,3; b) wartości pH: 1 — 0,98; 2 — 1,35; 3 — 3,50

Fig. 1. Effect of pH of aqueous solutions of PSSS-*s*-Po (a) and PSSS-*b*-Po (b) on the characters of their UV-VIS spectra; fig. a) pH: 1 — 2.6, 2 — 5.8, 3 — 7.3, 4 — 8.3; fig. b) pH: 1 — 0.98, 2 — 1.35, 3 — 3.50

nom jego penetrację i utworzenie dikationowej formy porfiryńy.

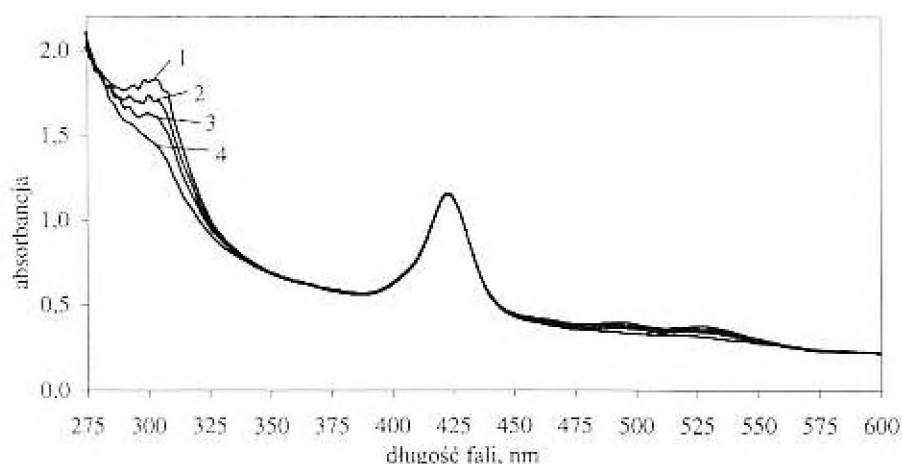
Pomiary widm fluorescencji obu kopolimerów w roztworach zasadowych (pH = 13,0) wykazały obecność dwóch maksimum przy ok. 650 nm i ok. 720 nm, zaś w roztworach kwaśnych (pH = 1,0) — jednego szerokiego maksimum przy ok. 700 nm. Zmierzone wydajności kwantowe fluorescencji chromoforów porfiryńowych w roztworach zasadowych świadczą o tym, że w przypadku kopolimeru statystycznego, wydajność kwantowa ( $\phi_f = 0,07$ ) jest zbliżona do wartości charakterystycznej dla układu modelowego (tetraoliloporfiryńy), natomiast kopolimer blokowy charakteryzuje się bardzo małą wydajnością kwantową fluorescencji ( $\phi_f = 0,0012$ ). Jest to najprawdopodobniej spowodowane wzajemnym wygaszaniem chromoforów porfiryńowych stłoczonych we wnętrzu pseudomiceli polimerowej PSSS-*b*-Po.

W celu zbadania efektywności migracji energii wzdłuż łańcuchów polimerowych zmierzaliśmy depolaryzację fluorescencji sondy molekularnej zsolubilizowanej do wnętrza pseudomiceli polimerowej. Jako sondę molekularną wykorzystano tu rodaminę B ze



Rys. 2. Zmiany w widmie UV-Vis wodnego roztworu PSSS-s-Po ( $1,1 \cdot 10^{-1} \text{ g/dm}^3$ ) zawierającego PSV ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) oraz trietanolaminę (tzw. „sacrificial donor”) ( $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ), pod wpływem selektywnego naświetlania chromoforów Po (filtr „cut-off” 395 nm); czas naświetlania 1 — 0 s, 2 — 30 s, 3 — 2 min, 4 — 10 min, 5 — 30 min

Fig. 2. Changes of UV-Vis spectrum of aqueous solution of PSSS-s-Po ( $1,1 \cdot 10^{-1} \text{ g/dm}^3$ ), containing PSV ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) and triethanolamine (so called „sacrificial donor”) ( $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) under the influence of selective irradiation of Po chromophores (filter „cut-off” 395 nm). Irradiation time: 1 — 0 s, 2 — 30 s, 3 — 2 min, 4 — 10 min, 5 — 30 min



Rys. 3. Zmiany w widmie UV-Vis układu: wodny roztwór PSSS-b-Po/zsolubilizowany rubren ( $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) pod wpływem naświetlania promieniowaniem monochromatycznym ( $\lambda = 425 \text{ nm}$ ); czas naświetlania: 1 — 0 s, 2 — 5 min, 3 — 15 min, 4 — 35 min

Fig. 3. Changes of UV-Vis spectrum of the system: aqueous solution of PSSS-b-Po / solubilized rubrene ( $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) under monochromatic irradiation ( $\lambda = 425 \text{ nm}$ ). Irradiation time: 1 — 0 s, 2 — 5 min, 3 — 15 min, 4 — 35 min

względem na możliwość wzbudzenia jej cząsteczek zarówno bezpośrednio ( $\lambda = 552 \text{ nm}$ ), jak i pośrednio poprzez przeniesienie energii z polimerowych chromoforów Po ( $\lambda = 422 \text{ nm}$ ). Zaobserwowaliśmy znaczną depolaryzację fluorescencji rodaminę B zsolubilizowanej we wnętrzu mikrodomen PSSS-b-Po (anizotropia fluorescencji zmieniła się od  $r = 0,119 \pm 0,001$  w przypadku wzbudzenia bezpośredniego do  $r = 0,031 \pm 0,005$  w przypadku wzbudzenia pośredniego); świadczy to o efektywnej migracji energii pomiędzy chromoforami porfiryńowymi badanego polimeru.

Podjęliśmy również badania fotoindukowanego przeniesienia elektronu w wodnym roztworze zawierającym badany kopolimer (PSSS-s-Po lub PSSS-b-Po) oraz

1,1'-dipropylosulfonian wiologenu (PSV) — rozpuszczalną w wodzie pochodną metylowiologenu. Wzbudzenie chromoforów Po indukuje przeniesienie elektronu z Po do cząsteczki PSV, która po przyjęciu elektronu staje się anionorodnikiem ( $\text{PSV}^{\bullet-}$ ). Przebieg reakcji mógł być łatwo ślędzony na podstawie pojawiania się charakterystycznego szafirowego zabarwienia roztworu związanego z absorpcją przez  $\text{PSV}^{\bullet-}$  światła w zakresie widzialnym (szerokie, intensywne pasmo absorpcyjne z maksimum przy 610 nm) (rys. 2). Taki wybór akceptora pozwolił na stworzenie układu, w którym dobrze rozpuszczalny w wodzie, obojętny elektrostatycznie akceptor elektronu (PSV) pozostaje na zewnątrz pseudomiceli polimerowej, podczas gdy chromofory porfiryńowe bę-

dące donorami elektronu znajdują się w jej wnętrzu. W chwili przeniesienia elektronu akceptor przestaje być elektrycznie obojętny i zostaje odepchnięty przez ujemnie naładowane grupy sulfonianowe hydrofilowej części łańcucha kopolimeru, zmniejszając prawdopodobieństwo powrotnego przeniesienia elektronu. Fakt ten sprzyja trwałej separacji ładunku.

W celu sprawdzenia zdolności fotosensybilizacyjnych omawianych kopolimerów zbadano przebieg reakcji fotoutleniania rubrenu (5, 6, 11, 12-tetrafenylonaftalenu) zsolubilizowanego do wnętrza pseudomiceli polimerowej w środowisku wodnym. Reakcja była inicjowana promieniowaniem monochromatycznym ( $\lambda = 425$  nm), absorbowanym jedynie przez chromofory Po kopolimerów (rys. 3). Stałe szybkości reakcji fotoutleniania (reakcja II-rzędu) w przypadku PSSS-s-Po i PSSS-b-Po wynosiły odpowiednio:  $k_{\text{utl}} = (2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} [\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$  oraz  $k_{\text{utl}} = (3,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} [\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$ , co wskazuje, że kopolimer blokowy jest nieco lepszym fotosensybilizatorem tej reakcji [6].

*Autorzy składają podziękowania za pomoc finansową w realizacji przedstawionych w pracy badań Komitetowi Badań Naukowych (grant nr 4 T09A 014 23). Sz. Zapotoczny dziękuje Fundacji Nauki Polskiej za pomoc finansową (stypendium dla młodych naukowców).*

#### LITERATURA

1. Nowakowska M., Guillet J. E.: *Chem. Brit.* 1991, 327.
2. Nowakowska M., Zapotoczny Sz., Karewicz A.: *Polymer* 2001, 42, 1817.
3. Nowakowska M., Zapotoczny Sz., Karewicz A.: *Macromolecules* 2000, 33, 7345.
4. Kalyanasundaram K., Thomas J. K.: *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, nr 7, 2039.
5. Nowakowska M., Karewicz A., Loukine N., Guillet J. E.: *Polymer* 2002, 43, 2003.
6. Nowakowska M., Karewicz A., Klos M., Zapotoczny Sz.: przesłane do publikacji w *Macromolecules*.