

УДК 535.37+541.65+543.4

И. В. Вершиловская, Н. Н. Крук

Белорусский государственный технологический университет

**КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АСИММЕТРИЧНЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С ПОРФИРИНОВЫМ ЯДРОМ**

Изучены спектральные и фотофизические свойства смешанных 5,10,15,20-арилпорфиринов с A_2B_2 -*цис* и A_2B_2 -*транс* типами периферического замещения, а также дендримеров с порфириновым ядром, обладающих такой же архитектурой спейсеров между тетрапиррольным макроциклом и индолокарбазольными дендронами, и исследовано формирование их моно- и дважды протонированных форм. Установлено, что в ходе кислотно-основного титрования всех исследованных соединений последовательно образуются моно- и дважды протонированные формы, однако из-за близости констант протонирования $pK_{a1}(H_2P \leftrightarrow H_3P^+)$ и $pK_{a2}(H_3P^+ \leftrightarrow H_4P^{2+})$ концентрация монопротонированной формы оказывается малой по сравнению с концентрациями свободного основания и дважды протонированной формы как в основном синглетном S_0 состоянии, так и в первом возбужденном синглетном S_1 состоянии. Различная локализация периферических заместителей/спейсеров А (фенильные группы) и В (мезитильные группы) типов, которые различаются характером стерических взаимодействий с тетрапиррольным макроциклом, не приводит к заметным изменениям кислотно-основных свойств. Свободные основания всех соединений имеют близкие фотофизические характеристики. Обнаружено, что дважды протонированные формы дендримеров с порфириновым ядром и исходных порфиринов имеют различные вероятности каналов дезактивации первого возбужденного синглетного S_1 состояния. По сравнению с молекулами свободных оснований величина квантового выхода флуоресценции порфиринового ядра дендримеров уменьшается в 50–1000 раз, в то время как у исходных порфиринов наблюдается ее трехкратное увеличение.

Ключевые слова: порфирин, дендример, кислотно-основные равновесия, флуоресценция.

I. V. Vershilovskaya, M. M. Kruk

Belarusian State Technological University

**ACID-BASE AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES
OF ASYMMETRIC DENDRIMERS WITH PORPHYRIN CORE**

The spectral and photophysical properties of mixed 5,10,15,20-arylporphyrins with A_2B_2 -*cis* and A_2B_2 -*trans* peripheral substitution and the porphyrin core dendrimers with the same spacer architecture between tetrapyrrolic macrocycle and indolocarbazole dendrons as well as those of their mono- and doubly protonated forms have been studied. Sequential formation of both mono- and doubly protonated forms of all the studied compounds was found during the acid-base titration. However, the concentration of monoprotonated form is small compared to those of the free base and doubly protonated one due to close values of protonation constants $pK_{a1}(H_2P \leftrightarrow H_3P^+)$ and $pK_{a2}(H_3P^+ \leftrightarrow H_4P^{2+})$ in both ground singlet S_0 state and first excited singlet S_1 state. Different position of peripheral substituents/spacers of А (phenyls) and В (mesityls) type, which is known to have different sterical hindrances with tetrapyrrolic macrocycle, does not result in any noticeable differences in the acid-base properties. The free bases of all the compounds have similar photophysical properties. Doubly protonated forms of dendrimers and parent porphyrins was found to have different probabilities of lowest singlet S_1 state deactivation. Compared to the free base molecules the fluorescence quantum yield value for dendrimers reduces for 50–1,000 times, whereas the parent porphyrins demonstrate about three fold increase.

Key words: porphyrin, dendrimer, acid-base equilibria, fluorescence.

Введение. Физико-химические свойства и оптические характеристики тетрапиррольных соединений и супрамолекулярных систем, включающих тетрапиррольные хромофоры, в которых тетрапиррольные макроциклы связываются с соседними молекулярными фрагментами посредством арильных спейсеров, существенно зависят от степени свободы ароматических арильных заместителей [1–3]. Очевидно,

что, варьируя количество заместителей (спейсеров) и/или место их присоединения к тетрапиррольному макроциклу, можно добиться плавного изменения фотофизических и люминесцентных характеристик молекул в требуемом направлении. Особенно это важно в случае формирования протонированных форм тетрапиррольных молекул, поскольку их формирование сопряжено с существенным искажением

планарности макроцикла и формированием так называемых неплоских конформеров седлообразного типа [4]. Для арильных заместителей, характеризующихся высокой степенью стерических взаимодействий с макроциклом из-за наличия объемных групп в одном или обоих *para*-положениях арильных фрагментов, степень седлообразного искажения макроцикла оказывается существенно ниже [5]. При этом становится возможным стабилизировать монопротонированную форму порфирина, в отличие от молекулы 5,10,15,20-мезо-тетрафенилпорфирина, для которого формирование монопротонированной формы в обычных условиях не наблюдается. Очевидно, что в случае замещений, обеспечивающих смешанное стерически затрудненное и стерически свободное вращение арильных заместителей, следует ожидать более сложную спектральную картину. Вместе с тем, последовательное изменение величины стерических взаимодействий в таких системах может обеспечить условия для плавного изменения их кислотно-основных, фотофизических и спектрально-люминесцентных характеристик. Введение стерически затрудненных арильных заместителей окажет влияние на синергизм взаимного влияния наклона пиррольных колец и поворота арильных колец на величину и характер седлообразных искажений тетрапиррольного макроцикла [5]. В то же время вес и геометрические параметры (размеры, способ ветвления, номер поколения для дендримерной оболочки, природа концевых групп супрамолекулярной системы) молекулярных фрагментов, присоединенных через арильные спейсеры, также могут оказать влияние на кислотно-основное равновесие в ядре тетрапиррольного макроцикла. Для установления закономерностей влияния дендримерной оболочки на оптические характеристики и кислотно-основные свойства дендримеров с порфириновым ядром был выбран набор соединений, который включал: смешанные 5,10,15,20-арилпорфирины со строением A_2V_2 -*цис*, A_2V_2 -*транс*, где А – фенил, В – мезитил (2,4,6-метил-фенил) (рис. 1 а, б); порфирин-индокарбазольные дендримеры с архитектурой спейсеров A_2V_2 -*цис*, A_2V_2 -*транс* (рис. 1 в, г).

Цель настоящей работы заключается в установлении роли индокарбазольных дендронов в формировании кислотно-основных, фотофизических и люминесцентных свойств исследуемых систем.

Основная часть. Электронные спектры поглощения свободных оснований 5,10,15,20-арилпорфиринов и порфирин-индокарбазольных дендримеров с архитектурой спейсеров A_2V_2 -*цис* и A_2V_2 -*транс* практически не отличаются друг от друга. Варьирование архитектуры размещения спейсеров A_2V_2 -*цис*/ A_2V_2 -*транс* для каждой

пары соединений не приводит к спектральным изменениям. В то же время при переходе от исходных порфиринов к дендримерам наблюдаются небольшие сдвиги полос поглощения (менее 2 нм), которые обусловлены перераспределением электронной плотности между макроциклом и периферическими заместителями из-за слабого увеличения электронодонорной способности последних.

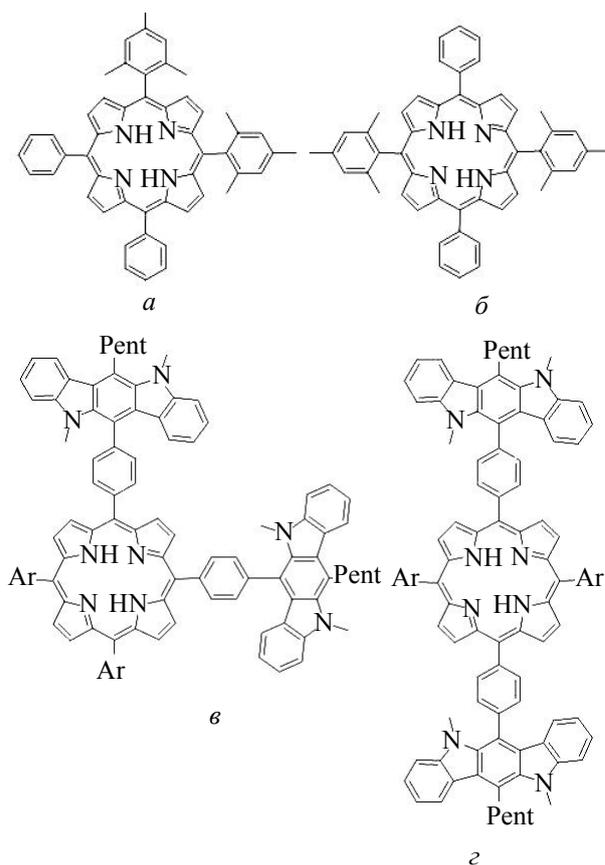


Рис. 1. Молекулярная структура смешанных 5,10,15,20-арилпорфиринов (вверху) и порфирин-индокарбазольных дендримеров (внизу) с архитектурой A_2V_2 -*цис* (а, в) и A_2V_2 -*транс* (б, г)

При протонировании ядра тетрапиррольного макроцикла как в исходных порфиринах, так и в дендримерах, происходит последовательное формирование моно- и дважды протонированных форм, которое обнаруживается по отсутствию изобестических точек в спектрах поглощения в ходе кислотно-основного титрования. При этом из-за близости констант протонирования $pK_{a1}(H_2P \leftrightarrow H_3P^+)$ и $pK_{a2}(H_3P^+ \leftrightarrow H_4P^{2+})$ концентрация монопротонированной формы оказывается малой по сравнению с концентрациями свободного основания и дважды протонированной формы. Поэтому спектральные изменения, наблюдаемые в ходе кислотно-основного титрования всех исследованных соединений в основном синглетном S_0 состоянии, главным

образом отражают равновесие между свободным основанием и дважды протонированной формой порфирина (рис. 2).

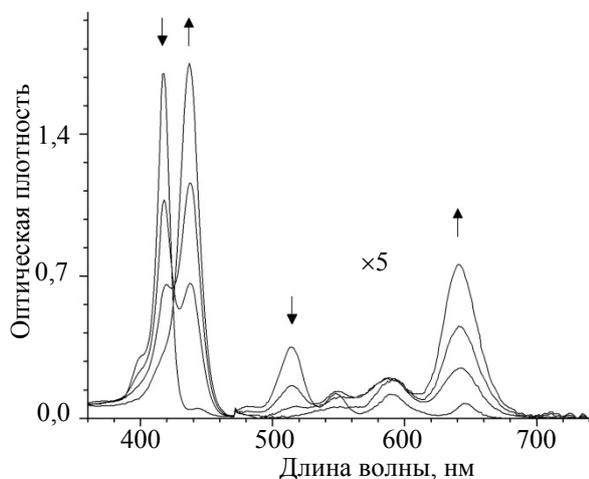


Рис. 2. Изменение спектров поглощения 5,10,15,20-арилпорфирина A_2B_2 -*транс* типа в ходе титрования в системе $H_2SO_4 - CH_2Cl_2$. Стрелки на этом и следующем рисунке показывают ход спектральных изменений при переходе от свободного основания к дважды протонированной форме

Общая картина спектральных изменений оказалась одинаковой для всех исследованных соединений. Вместе с тем, для спектров поглощения дважды протонированных форм соединений с различной архитектурой периферического замещения следует отметить небольшие отличия. Так, максимум поглощения полосы Соре у свободных оснований соединений A_2B_2 -*цис* и A_2B_2 -*транс* типа лежит при 417 нм и обнаруживает батохромный сдвиг на 20–21 нм при образовании дважды протонированной формы. В то же время длина волны максимума длинноволновой полосы поглощения испытывает гипсохромный сдвиг от 646 к 641 нм у A_2B_2 -*цис* порфирина, а у A_2B_2 -*транс* порфирина – к 643 нм. Это может быть объяснено различиями в степени неплоскостных искажений у *цис*- и *транс*-конформеров дважды протонированной формы, которая, как было показано ранее [5], однозначно соотносится с энергией длинноволнового электронного перехода.

Спектры флуоресценции практически одинаковы для свободных оснований всех исследованных соединений, а величина квантового выхода флуоресценции $\Phi_{фл}$ дендримеров возрастает на 40% (рис. 3, таблица). При переходе к протонированным продуктам в ходе титрования обнаружены существенные различия спектрально-люминесцентных свойств исходных порфиринов с одной стороны, и порфирин-индолоккарбазольных дендримеров с другой.

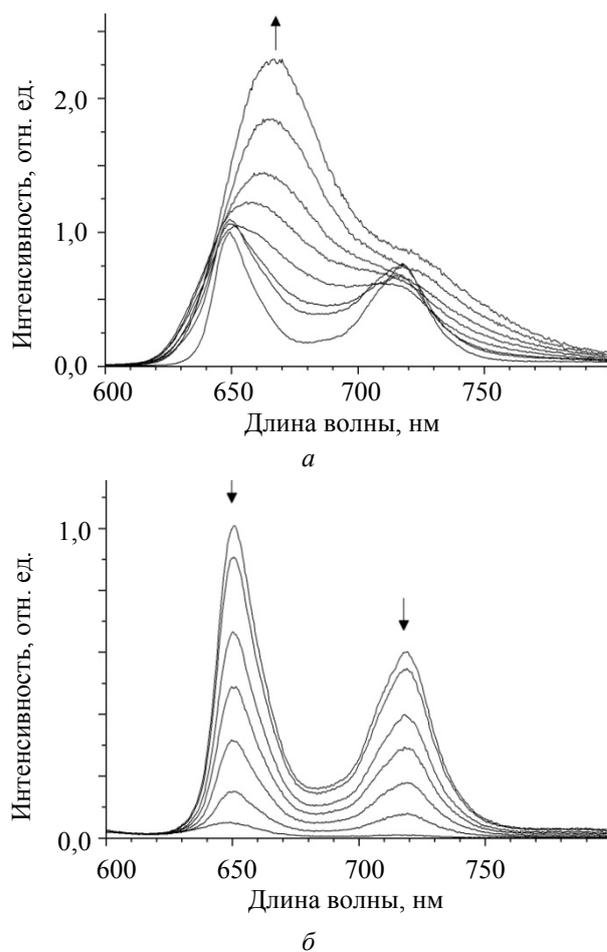


Рис. 3. Изменение спектров флуоресценции 5,10,15,20-арилпорфирина A_2B_2 -*транс* типа (а) и порфирин-индолоккарбазольного дендримера с A_2B_2 -*транс* архитектурой (б) в ходе титрования

Так, формирование протонированных форм 5,10,15,20-арилпорфиринов сопровождается значительным ростом квантового выхода флуоресценции. У A_2B_2 -*транс* порфирина величина $\Phi_{фл}$ увеличивается более чем в 3 раза, достигая значения 0,21, а для A_2B_2 -*цис* порфирина $\Phi_{фл} = 0,176$.

Такое увеличение было ранее отмечено нами для симметрично замещенного 5,10,15,20-тетраметилпорфирина [5], у которого все заместители являются стерически напряженными: из-за наличия метильных групп в *орто*-положениях бензольного кольца формируется жесткий конформер, в котором мезитильные группы расположены практически ортогонально средней плоскости макроцикла. Следовательно, рост квантового выхода флуоресценции можно связать с ограничением конформационной подвижности молекулы. При этом можно предположить, что конформационная подвижность и, следовательно, степень непланарных искажений молекулы A_2B_2 -*цис* порфирина несколько выше.

**Спектрально-люминесцентные характеристики свободных оснований,
моно- и дважды протонированных форм 5,10,15,20-арилпорфирина
и порфирин-индолокарбазольных дендримеров с архитектурой A_2B_2 -цис и A_2B_2 -транс типов**

Архитектура	Форма	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$, нм		$\Phi_{\text{фл}} \cdot 10^2$
		$Q_x(0,0)$	$Q_x(1,0)$	
5,10,15,20-Арилпорфирины				
A_2B_2 -цис	H_2P	649,0	717,0	6,6
	H_3P^+	–	–	–
	H_4P^{2+}	667,0	–	17,6
A_2B_2 -транс	H_2P	649,0	717,0	6,6
	H_3P^+	–	–	–
	H_4P^{2+}	667,0	–	21,0
Порфирин-индолокарбазольные дендримеры				
A_2B_2 -цис	H_2P	650,5	718,5	9,3
	H_3P^+	–	–	–
	H_4P^{2+}	671,0	–	0,17
A_2B_2 -транс	H_2P	650,5	718,5	9,3
	H_3P^+	647,0	–	1,76
	H_4P^{2+}	669,0	–	0,009

Напротив, у порфирин-индолокарбазольных дендримеров наблюдается сильное тушение флуоресценции: в 50 раз для A_2B_2 -цис дендримера и почти в 1000 раз для A_2B_2 -транс дендримера (таблица). Очевидно, что это обусловлено специфическими внутримолекулярными взаимодействиями при формировании дендримерной оболочки. Расчетным путем получено значение квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ для монопротонированной формы A_2B_2 -транс дендримера, которое оказалось почти в 10 раз меньше величины, измеренной для свободного основания. Изменение квантового выхода флуоресценции растворов всех соединений в ходе кислотно-основного титрования показано на рис. 4.

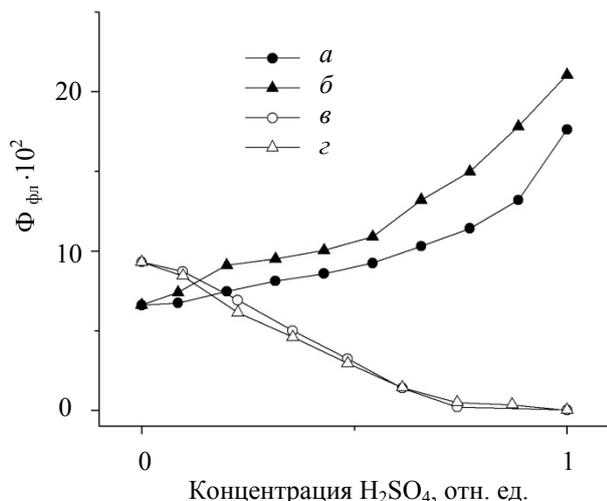


Рис. 4. Изменение квантового выхода флуоресценции растворов исследованных соединений в ходе титрования

Концентрация кислоты в растворе дана в относительных единицах, нормировка проведена на концентрацию кислоты, необходимой для полного перевода свободного основания A_2B_2 -цис порфирина в дважды протонированную форму. Анализ приведенных зависимостей показывает, что в пределах ошибки измерения все соединения формируют дважды протонированные формы при одной и той же концентрации кислоты, т. е. у них одинаковые величины pK_a для равновесия $H_3P^+ \leftrightarrow H_4P^{2+}$. Таким образом, можно заключить, что формирование дендримера не оказывает существенного влияния на кислотно-основные свойства порфиринового ядра. Монотонный характер зависимостей, приведенных на рис. 4, свидетельствует о том, что величина квантового выхода флуоресценции при последовательном формировании протонированных продуктов в ряду $H_2P \rightarrow H_3P^+ \rightarrow H_4P^{2+}$ изменяется монотонно: у исходных порфиринов она увеличивается, а у порфирин-индолокарбазольных дендримеров – падает.

Заключение. Таким образом, формирование дендримеров практически не меняет кислотно-основные свойства порфиринового макроцикла, но приводит к существенным изменениям его флуоресцентных свойств.

Можно предложить синтез порфириновых дендримеров для диверсификации люминесцентного отклика таких супрамолекулярных систем и использование последних в качестве базовых соединений для разработки чувствительных молекулярных сенсоров на кислоты и основания.

Литература

1. Meso-indolo[3,2-b]carbazolyl-substituted porphyrinoids: synthesis, characterization and effect of the number of indolocarbazole moieties on the photophysical properties / Maes W. [et al.] // *Eur. Journal of Organic Chemistry*. 2010. No. 13. P. 2576–2586.
2. Click reaction synthesis and photophysical studies of dendritic metalloporphyrins / Nguyen N. T. [et al.] // *Eur. Journal of Organic Chemistry*. 2014. No. 8. P. 1766–1777.
3. Porphyrin core dendrimers with ether-linked carbazole dendrons: dual luminescence of core and conformational flexibility of dendritic shell / Nguyen N. T. [et al.] // *Macroheterocycles*. 2014. Vol. 7, no. 3. P. 240–248.
4. Senge M. O. The conformation flexibility of tetrapyrroles – current model studies and photobiological relevance // *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 1992. Vol. 16, no. 1. P. 3–36.
5. Kruk M. M., Starukhin A. S., Maes W. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins // *Macroheterocycles*. 2011. Vol. 4, no. 2. P. 69–79.

References

1. Maes W., Ngo T. H., Rong G., Starukhin A. S., Kruk M. M., Dehaen W. Meso-indolo[3,2-b]carbazolyl-substituted porphyrinoids: synthesis, characterization and effect of the number of indolocarbazole moieties on the photophysical properties. *Eur. Journal of Organic Chemistry*, 2010, no. 13, pp. 2576–2586.
2. Nguyen N. T., Hofkens J., Scheblykin I. G., Kruk M., Dehaen W. Click reaction synthesis and photophysical studies of dendritic metalloporphyrins. *Eur. Journal of Organic Chemistry*, 2014, no. 8, pp. 1766–1777.
3. Nguyen N. T., Coutino-Gonzalez E., Hofkens J., Scheblykin I. G., Dehaen W. and Kruk M. Porphyrin core dendrimers with ether-linked carbazole dendrons: dual luminescence of core and conformational flexibility of dendritic shell. *Macroheterocycles*, 2014, vol. 7, no. 3, pp. 240–248.
4. Senge M. O. The conformation flexibility of tetrapyrroles – current model studies and photobiological relevance. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 1992, vol. 16, no. 1, pp. 3–36.
5. Kruk M. M., Starukhin A. S., Maes W. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins. *Macroheterocycles*, 2011, vol. 4, no. 2, pp. 69–79.

Информация об авторах

Вершиловская Ирина Вацлавовна – кандидат биологических наук, ассистент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vi_va@tut.by

Крук Николай Николаевич – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m.kruk@belstu.by

Information about the authors

Vershilovskaya Irina Vatslavovna – Ph. D. Biology, assistant, Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vi_va@tut.by

Kruk Mikalai Mikalaevich – D. Sc. Physics and Mathematics, Head of the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.kruk@belstu.by

Поступила 19.02.2015