

УДК 535.37+541.65+543.4

Н. Н. Крук, А. Б. Крылов

Белорусский государственный технологический университет

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В ДЕНДРИМЕРАХ С ПОРФИРИНОВЫМ ЯДРОМ

Изучен внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения для семейства асимметричных дендримеров нулевого поколения с порфириновым ядром. Дендримерная оболочка с архитектурой АВВВ, ААВВ, АВ АВ и АААВ сформирована индолокарбазольными фрагментами, присоединенными к *мезо*-положениям тетрапиррольного макроцикла через фенильные спейсеры. Предложен новый метод определения эффективности переноса энергии, основанный на сравнении интенсивности флуоресценции акцептора, измеренной при возбуждении на двух длинах волн. Установлено, что в дендримерах происходит перенос энергии электронного возбуждения от индолокарбазольных фрагментов на Zn-порфирин. Показано, что эффективность переноса энергии существенно зависит от состояния лигандирования хелатированного иона Zn. Для переноса энергии на Zn-порфирин в нелигандированной форме эффективность переноса варьируется от 0,26 до 0,48, в то время как лигандирование порфиринового ядра молекулами тетрагидрофурана приводит к возрастанию эффективности переноса до 0,68–0,82, а в случае лигандирования молекулами диметилформамида – до 0,94–1,00. В последнем случае происходит практически полный перенос энергии электронного возбуждения индолокарбазольных дендронов на Zn-порфирин. Изменение эффективности переноса энергии предложено объяснить в рамках механизма Ферстера за счет варьирования интеграла перекрытия спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора.

Ключевые слова: порфирин, дендример, перенос энергии, флуоресценция, аксиальное лигандирование.

M. M. Kruk, A. B. Krylov

Belarusian State Technological University

ENERGY TRANSFER IN DENDRIMERS WITH PORPHYRIN CORE

The intramolecular energy transfer for the family of zero generation asymmetric dendrimers with porphyrin core has been studied. Dendritic shell of АВВВ, ААВВ, АВ АВ и АААВ architecture is formed with indolocarbazole fragments which are attached to the *meso*-positions of porphyrin macrocycle via phenyl spacers. A new method of the energy transfer measurements was proposed, which is based on the comparison of the acceptor fluorescence intensities which were measured with excitation at two wavelengths. It was found, that the energy transfer takes place in dendrimers from indolocarbazole dendrons to the Zn-porphyrin core. It was shown, that energy transfer efficiency depends substantially on the ligation state of chelated Zn ion. For energy transfer to the nonligated Zn-porphyrin the energy transfer efficiency varies in range from 0.26 to 0.48, whereas the ligation of the porphyrin core with tetrahydrofuran molecules leads to increase in the transfer efficiency up to 0.68–0.82, and in case of ligation with dimethylformamide – up to 0.94–1.00. In the last case almost full energy transfer from indolocarbazole dendrons to the Zn-porphyrin takes place. Changes of the energy transfer efficiency are proposed to be due to the variations of the overlap integral of fluorescence spectra of donor and absorption spectra of acceptor in the framework of the Förster energy transfer mechanism.

Key words: porphyrin, dendrimer, energy transfer, fluorescence, axial ligation.

Введение. Структурная организация периферических заместителей в дендримерной оболочке способна влиять на реакционную способность и спектрально-люминесцентные характеристики ядра дендримера. Так, например, для дендримеров с порфириновым ядром и (индоло)карбазольными дендронами, которые

присоединялись к тетрапиррольному макроциклу в *мезо*-положениях, обнаружена существенная взаимосвязь архитектуры дендримерной оболочки и спектрально-люминесцентных характеристик порфиринового ядра [1–3]. Для дендримеров с порфириновым ядром, в которых дендроны присоединены к порфириновому ядру

через арильные мостики, было показано, что дендримерная оболочка не оказывает существенного стерического воздействия на хромофор. Когда дендримеры содержат порфириновое ядро в виде Zn^{2+} -комплекса, для них следовало ожидать взаимодействие с кислородом либо азотсодержащими основаниями Льюиса в качестве аксиальных лигандов для хелатированного иона металла. Установлено, что формирование дендримерной оболочки не препятствует лигандированию Zn^{2+} -порфирина, хотя и приводит к определенным изменениям в величине константы комплексообразования [4]. Известно, что порфириновый макроцикл является планарным в четырехкоординированной форме, в то время как в лигандированной пятикоординированной форме макроцикл претерпевает существенные неплоскостные искажения куполообразного типа. Изменение конформации макроцикла неизбежно должно повлечь за собой изменения во взаимодействии ядра с дендримерной оболочкой. Мы предположили, что это явление может быть использовано для управления переносом энергии между дендримерной оболочкой и порфириновым ядром.

Для установления закономерностей переноса энергии в дендримерах в зависимости от состояния лигандирования хелатированного иона металла в порфириновом макроцикле был синтезирован набор соединений, который включал дендримеры с архитектурой замещения порфиринового ядра по мезо-положениям типов АВВВ, ААВВ, АВАВ и АААВ, молекулярная структура которых показана на рис. 1, а также эталонное соединение 5,10,15,20-тетраметилпорфирин. В качестве дендронов в исследуемых соединениях использованы индолокарбазольные фрагменты. Выбор данных молекул в качестве дендронов при синтезе дендримеров обусловлен тем, что индолокарбазол обладает интенсивной флуоресценцией в спектральной области 400–450 нм. На рис. 2 приведены спектры поглощения и флуоресценции индолокарбазола. Свободные основания порфиринов и их металлокомплексы обладают интенсивной полосой поглощения (полосой Soret) в этой же области, что обеспечивает выполнение необходимых условий для обменно-резонансного переноса энергии. Согласно механизму Ферстера, одним из ключевых факторов, определяющих эффективность переноса энергии, является величина интеграла перекрытия спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора [5].

Цель настоящей работы заключается в изучении внутримолекулярного переноса энергии в порфирин-индолокарбазольных дендримерах и исследовании возможности управления эф-

фективностью переноса энергии с помощью аксиального лигандирования металлопорфирина.

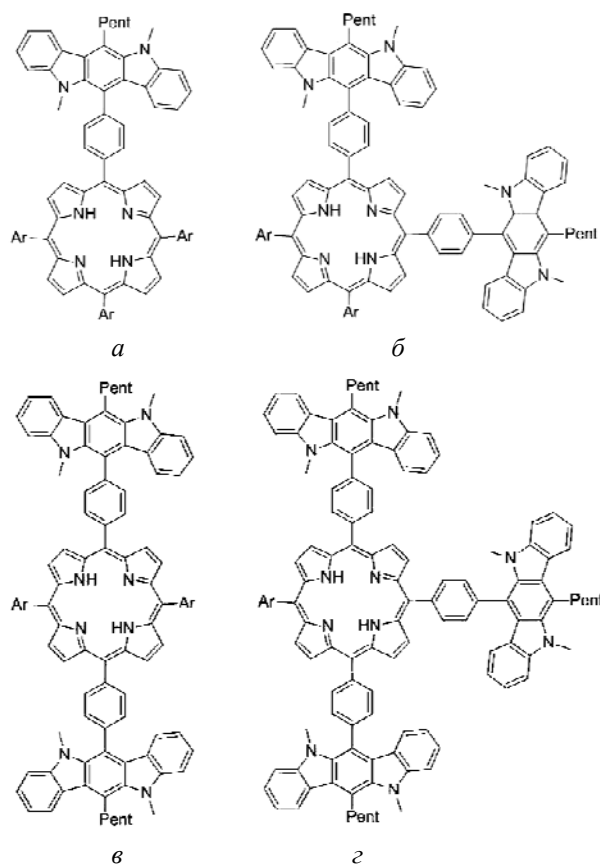


Рис. 1. Молекулярная структура порфирин-индолокарбазольных дендримеров с архитектурой АВВВ (а), ААВВ (б), АВАВ (в) и АААВ (г). Ar – мезитил

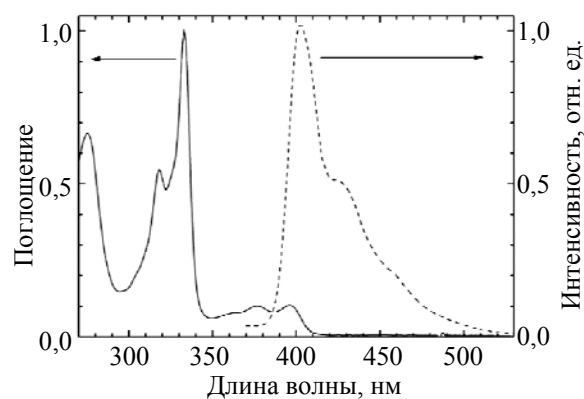


Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции индолокарбазола. Длина волны возбуждения флуоресценции 335 нм

Основная часть. Электронные спектры поглощения порфирин-индолокарбазольных дендримеров определяются суммой спектров поглощения порфиринового ядра и дендронов. При переходе от исходного порфирина к дендримерам наблюдаются небольшие (<2 нм) сдвиги

ги полос поглощения порфиринового ядра, которые обусловлены перераспределением электронной плотности между макроциклом и периферическими заместителями из-за слабого увеличения электронодонорной способности последних (рис. 3). Такая спектральная картина характерна для супрамолекулярных систем со слабым взаимодействием между фрагментами, в результате чего сохраняется индивидуальность их электронной структуры.

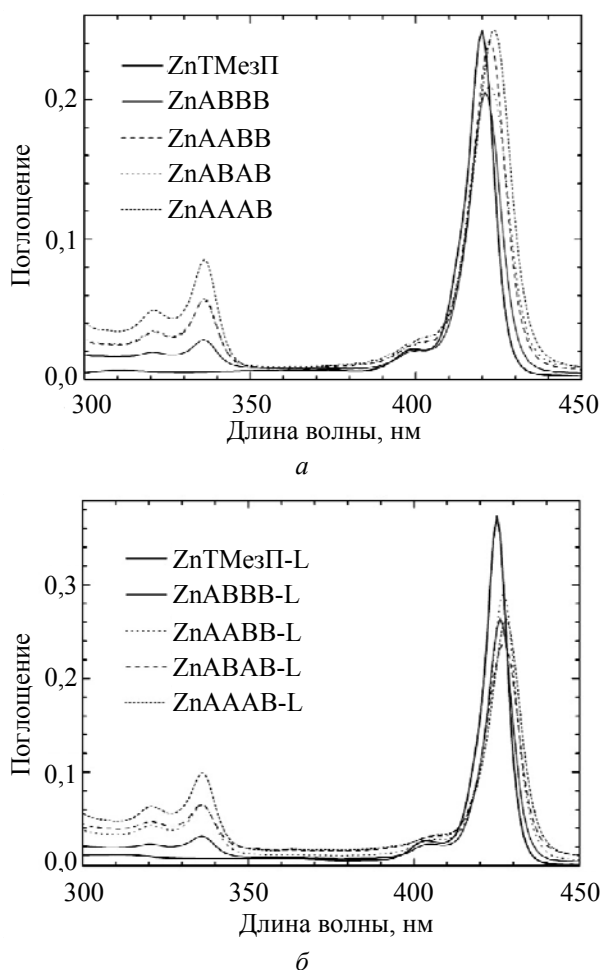


Рис. 3. Электронные спектры поглощения порфирин-индокарбазольных дендримеров с нелигандированным ядром (а) и при его лигандировании тетрагидрофураном (б). Растворитель – дихлорметан

Эффективность переноса энергии электронного возбуждения от молекулы донора D к молекуле акцептора A , как правило, определяют путем анализа либо уменьшения интенсивности люминесценции донора (интегральной по всему спектру или пиковой в максимумах полос), либо сокращения времени жизни люминесценции донора в присутствии молекул акцептора [5]. При обработке результатов, полученных методами стационарной люминесценции, величину эффективности переноса рассчитывают по уравнению

$$E = 1 - \frac{I_{DA}}{I_D}, \quad (1)$$

где I_{DA} и I_D – интенсивность люминесценции донора в присутствии и в отсутствии акцептора соответственно. Для корректного применения данного соотношения необходимо, чтобы спектры поглощения донора и акцептора энергии не перекрывались, а поглощение акцептора было умеренным, чтобы избежать искажения формы спектра люминесценции донора.

Однако встречаются ситуации, когда спектры поглощения донора и акцептора сильно перекрываются и невозможно найти область для фотовозбуждения только молекул донора. У молекулы акцептора в этой же спектральной области также есть поглощение, которым при расчете эффективности переноса энергии пренебречь нельзя. Для дендримеров с порфириновым ядром и индокарбазольными дендронами имеет место именно такая ситуация: индокарбазольные фрагменты поглощают в ближней ультрафиолетовой области, где порфирины также обладают существенным поглощением (см. рис. 3). Анализ спектров флуоресценции индокарбазола и поглощения порфирина показывает, что энергия электронного возбуждения нижнего синглетного S_1 -состояния индокарбазола может переноситься на верхние возбужденные состояния (V -состояния) порфирина, причем V -полоса (полоса C_{0e}) порфирина обладает высоким коэффициентом экстинкции ($>10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Поэтому определение эффективности переноса энергии в исследуемых дендримерах представляет собой нетривиальную задачу.

Нами предложен новый способ измерения эффективности переноса энергии в таких молекулярных системах, основанный на измерении интенсивности флуоресценции акцептора I_A при фотовозбуждении дендримера в двух спектральных областях, причем в первой (ультрафиолетовой – УФ) области поглощает как акцептор (порфирин), так и донор (индокарбазол) с долями поглощенного света соответственно β_1 и β_2 , причем $\beta_1 + \beta_2 = \beta$. Во второй (видимой) области поглощает только акцептор (порфирин) с долей поглощенного света β_0 . Доля поглощенного света рассчитывается по формуле

$$\beta = 1 - 10^{-OD}, \quad (2)$$

где OD – оптическая плотность раствора на длине волны фотовозбуждения.

Эффективность переноса энергии с индокарбазольных дендронов на порфирин определим как

$$E = \frac{I_D}{I_{A1} - I_A}, \quad (3)$$

где I_D – интенсивность флуоресценции порфирина при возбуждении индокарбазола в УФ-области; I_{A1} и I_A – интенсивность флуоресценции порфирина, если доля поглощенного им света равна β_2 и β_1 соответственно. С учетом равенств (4) и (5) уравнение (3) перепишем в виде (6):

$$\frac{I_{A1}}{\beta_2} = \frac{I_A}{\beta_1}, \quad (4)$$

$$I_D = I - I_A, \quad (5)$$

где I – экспериментально измеренная интенсивность флуоресценции порфирина при возбуждении в УФ-области:

$$E = \frac{I - I_A}{I_A(\beta_2 / \beta_1 - 1)}. \quad (6)$$

После того, как разделим числитель и знаменатель (6) на I_A и учтем равенство (7), получим (8):

$$\frac{I_A}{\beta_1} = \frac{I_Q}{\beta_Q} \Rightarrow I_A = I_Q \frac{\beta_1}{\beta_Q} = I_Q C, \quad (7)$$

$$E = \frac{I / I_Q C - 1}{\beta_2 / \beta_1 - 1}. \quad (8)$$

В уравнении (8) величины β_1 и β_2 заменим их значениями, выраженными через экспериментальные величины: $\beta_1 = \beta_Q C$, $\beta_2 = \beta - \beta_Q C$. Теперь можем записать окончательное выражение для эффективности переноса энергии (9), которое содержит только экспериментально измеряемые величины:

$$E = \frac{I / I_Q C - 1}{\beta / \beta_Q C - 2}. \quad (9)$$

Использование выражения (9) при анализе величины интегральной интенсивности флуоресценции Zn-порфирина, измеренной при фотовозбуждении порфирина-индокарбазолевых дендримеров на длинах волн 335 и 558 нм, позволило определить эффективность внутримолекулярного переноса энергии E . Полученные значения величины E представлены на рис. 4.

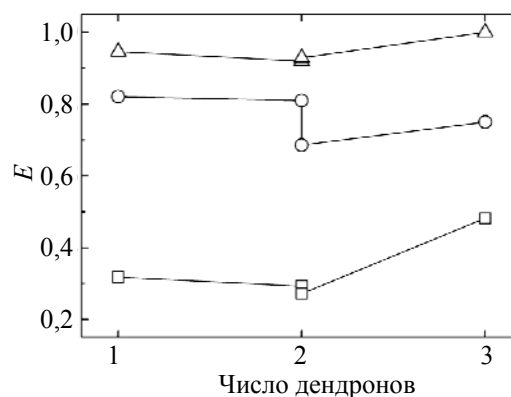


Рис. 4. Зависимость эффективности переноса энергии от числа индокарбазолевых дендронов:

□ – нелигандированная форма;
○ – L = тетрагидрофуран;
△ – L = диметилформамид

Анализ приведенных на рис. 4 зависимостей позволяет заключить, что аксиальное лигандирование способно существенно влиять на эффективность внутримолекулярного переноса энергии. Спектры поглощения акцептора при формировании лигандированной формы испытывают bathochromic сдвиг с одновременным увеличением коэффициента экстинкции. В результате, согласно механизму Ферстера для обменно-резонансного переноса энергии, величина обменного интеграла увеличивается благодаря росту перекрытия спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора. Следует отметить, что эффективность переноса энергии слабо зависит от архитектуры дендримерной оболочки. Это значит, что взаимное расположение любого из дендронов и порфиринового ядра остается практически одинаковым при изменении дендримерной оболочки.

Заключение. Таким образом, полученные результаты показывают, что путем аксиального лигандирования хелатированного иона металла в порфириновом макроцикле можно изменять величину эффективности переноса энергии. Увеличение эффективности переноса в случае лигандированных дендримеров может быть объяснено в рамках механизма Ферстера для обменно-резонансного переноса энергии электронного возбуждения.

Литература

1. Meso-indolo[3,2-b]carbazolyl-substituted porphyrinoids: synthesis, characterization and effect of the number of indolocarbazole moieties on the photophysical properties / W. Maes [et al.] // Eur. Journal of Organic Chemistry. 2010. No. 13. P. 2576–2586.
2. Click reaction synthesis and photophysical studies of dendritic metalloporphyrins / N. T. Nguyen [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 / N. T. Nguyen [et al.] // Macroheterocycles. 2014. Vol. 7, no. 3. P. 240–248.

4. Binding ability of Zn-tetraarylporphyrins with two, four and eight 4-(4-(3,6-bis(t-butyl)carbazole-9-phenyl)1,2,3-triazole end groups towards *N*-containing substrates of different nature / N. T. Nguyen [et al.] // *Supramolecular Chemistry*. 2013. Vol. 25, no. 2. P. 180–188.
5. Lakowicz J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York: Springer: LLC, 2006. 496 p.

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., 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. Nguyen N. T., Mamardashvili G. M., Gruzdev M., Mamardashvili N. Zh., Dehaen W. Binding ability of Zn-tetraarylporphyrins with two, four and eight 4-(4-(3,6-bis(t-butyl)carbazole-9-phenyl)1,2,3-triazole end groups towards *N*-containing substrates of different nature. *Supramolecular Chemistry*, 2013, vol. 25, no. 2, pp. 180–188.
5. Lakowicz J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York, Springer, LLC, 2006. 496 p.

Информация об авторах

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

Крылов Андрей Борисович – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: krylovab@belstu.by

Information about the authors

Kruk Mikalai Mikalaevich – DSc (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

Krylov Andrey Borisovich – PhD (Biology), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krylovab@belstu.by

Поступила 05.03.2016