

МЕХАНИЗМЫ РЕЛАКСАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В КОВАЛЕНТНО-СВЯЗАННОЙ ТРИАДЕ «ТРИПТОФАН-ПОРФИРИН-ХИНОН»

Зенькевич Э.И.¹, Кнюкшто В.Н.², Ступак А.П.², Ларкина Е.А.³

¹*Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь*

²*Институт физики им. Б.И. Степанова, Минск, Беларусь*

³*Московский Технологический университет, Москва, Россия*

Супрамолекулярная химия представляет собой интенсивно развивающуюся область фундаментальной и прикладной науки, связанную с изучением условий формирования, а также физико-химических и биологических свойств комплексных структур различного состава и морфологии. К этому направлению следует отнести исследования мультимолекулярных систем на основе тетрапиррольных соединений (димеры, тримеры, пентады, дендримеры, порфириновые нанотрубки и т.д.) [1, 2]. Такие объекты являются хорошими моделями для детального исследования путей и механизмов протекания первичных фотопроцессов в фотосинтетических комплексах *in vivo*, а также представляют интерес для нано- и биотехнологий.

В докладе представлены экспериментальные спектрально-флуоресцентные и кинетические характеристики триады, содержащей метилированный дейтеропорфирин IX DpIX(OMe)₂, триптофан и хинон (Trp-Dp-Q, см. структуру на рис. 1), а также диад «дейтеропорфирин-хинон» (Dp-Q) и «триптофан-дейтеропорфирин» (Trp-Dp). На основании полученных результатов проведен сравнительный теоретический анализ механизмов релаксации возбужденных состояний в таких комплексах (перенос энергии, ПЭ, и фотоиндуцированный перенос электрона, ФПЭЛ) и рассчитаны основные параметры этих процессов.

Оптимизация структуры триады Trp-Dp-Q проводилась по программе HyperChem 7.0 Pro (Methods AM1 and PM3). Вследствие сложности системы и гибкости ковалентного мостика геометрия триады определяется вращением вокруг ковалентных связей спейсера. Расчет конформации с наименьшей энергией осуществлялся последовательным изменением (от 0 до 350° с шагом 10°) пары торсионных углов ковалентного мостика для нахождения областей с наименьшей энергией. После оптимизации, полученной конформации методом Ньютона-Рафсона (градиент 0,01 ккал/(А·моль)), окончательная оптимизация молекулярной структуры осуществлялась при помощи метода Флитчера-Ривса. Расчеты

показали, что в предпочтительной конформации триады триптофан и хинон находятся по разные стороны плоскости порфирина (рис. 1), причем хиноновая субъединица практически параллельна плоскости порфирина (угол $1-3^\circ$, расстояние между плоскостями $d \approx 3.45 \text{ \AA}$), а аминокислотная располагается под углом $45-50^\circ$ ($d \approx 3.14 \text{ \AA}$). Выполненные эксперименты и их анализ дают возможность сопоставить теоретические оценки параметров ПЭ и ФПЭЛ с результатами, полученными из экспериментальных данных для этих процессов.

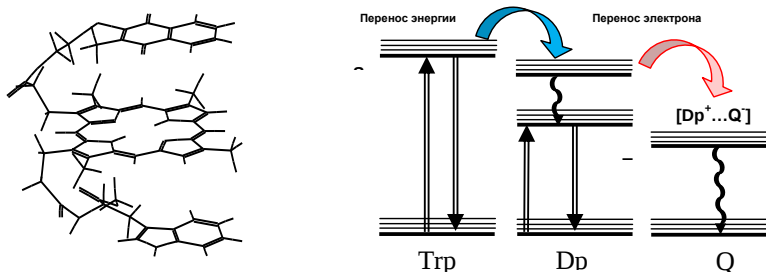


Рисунок 1. Оптимизированная структура триады Трп-Др-К, схема электронных состояний и пути дезактивации возбужденных состояний.

Установлено, что в различных растворителях спектры поглощения (270-700 нм) диад и триады практически совпадают с суммарными спектрами индивидуальных компонент, т.е. взаимодействия между Др, Трп и К в основном электронном S_0 -состоянии отсутствуют. Параметры флуоресценции порфириновой субъединицы Др в составе диад практически совпадают с таковыми, полученными для индивидуального Др, внутри-молекулярные константы скоростей дезактивации возбужденного S_1 -состояния порфиринового фрагмента в составе диад с Трп не изменяются.

Показано, что наличие молекулы К (акцептора электрона) в составе диады Др-К и триады Трп-Др-К приводит к уменьшению квантового выхода флуоресценции Др и сопровождается сокращением длительности S_1 -состояния порфирина по отношению к свечению индивидуального порфирина. Это тушение слабо зависит от полярности растворителя. Обосновано, что неэкспоненциальный характер затухания и слабая зависимость тушения флуоресценции Др от полярности растворителя в диаде и триаде, содержащих акцептор электрона хинон, обусловлены конформационной динамикой этих систем вследствие гибкости ковалентного –

CH₂–CH₂–COO– спейсера. В результате, при 295 К в растворителях с различными физико-химическими свойствами (полярность, вязкость и т.д.) может реализоваться несколько типов конформаций с варьируемыми расстояниями между взаимодействующими хромофорами. На основании сопоставления экспериментальных данных и теоретических расчетов обосновано, что процесс ФПЭЛ от порфирина на хинон в составе диады и триады (см. схему на Рис. 1) является неадиабатическим и относится к «нормальной области» в рамках полуклассической теории Маркуса. Полученные вероятности ФПЭЛ $Dp \rightarrow Q$ составляют $k_{ФПЭЛ} = 1.7 \times 10^7 \div 2.2 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$. Уменьшение вероятности ФПЭЛ при переходе от диады Dp-Q к триаде Trp-Dp-Q свидетельствует о существенных стерических взаимодействиях между гибкими фрагментами триады, содержащими Trp и Q.

Обнаружено, что при 295 К в тетрагидрофуране переход от диады с одной молекулой триптофана (Trp-Dp) к диаде, содержащей две молекулы аминокислоты (Trp-Dp-Trp), энергетическое взаимодействие Trp и Dp в диадах проявляется в почти 2^х-кратном усилении свечения Dp по отношению к индивидуальному порфирину такой же концентрации (сенсibilизация акцептора энергии) и одновременном тушении флуоресценции Trp. Совокупность полученных экспериментальных фактов и проведенных расчетов свидетельствует о том, что в диадах Trp-Dp и Trp-Dp-Trp реализуется эффективный диполь-дипольный синглет-синглетный ПЭ $Trp(D) \rightarrow Dp(A)$ с эффективностью $\Phi_{ПЭ} \approx 0.65 \div 0.90$ при расстояниях между донором и акцептором $r_{DA} \approx 15 \div 19 \text{ Å}$ и критическом расстоянии переноса $R_0 = 40.1 \text{ Å}$ (схема на Рис.1).

Экспериментальные вероятности процессов ПЭ и ФПЭЛ в рассматриваемых комплексах хорошо коррелируют с теоретическими расчетами с учетом геометрических параметров для оптимизированных структур и вариации этих параметров за счет стерических взаимодействий между молекулярными фрагментами.

Финансовая поддержка работы: ГПНИ «Конвергенция - 2020 3.0.3».

Литература

1. Zenkevich E.I., von Borczyskowski C. Formation Principles and Excited States Relaxation in Self-Assembled Complexes: Multiporphyrin Arrays and “Semiconductor CdSe/ZnS Quantum Dot-Porphyrin” Nanocomposites. / Handbook of Porphyrin Science. Vol. 22 – Biophysical and Physicochemical Studies of Tetrapyrroles. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore. – 2012. –Chapter 104. – P. 68-159.

2. Zenkevich E.I., von Borczyskowski C. Surface Photochemistry of Quantum Dot-Porphyrin Nanoassemblies for Singlet Oxygen Generation. / Photoinduced Processes at Surfaces and in Nanomaterials. ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC. – 2015. – Vol. 1196, Chapter 12. – P. 235–272.

КОНКУРЕНЦИЯ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ И ЭЛЕКТРОНА В САМОСОБИРАЮЩИХСЯ ТРИАДАХ ПОРФИРИНОВ (ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ)

Зенькевич Э.И.¹, Сакевич Л.А.¹, Степанов М.А.¹, Килин Д.С.²

¹*Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь*

²*Университет Южной Дакоты, США*

Нами разработана методология формирования по принципу «снизу-вверх» («bottom-up») наноразмерных мультпорфириновых структур, основанная на одновременном использовании ковалентного связывания и самосборки нековалентного характера за счет двухточечного координационного взаимодействия по принципу «замок-ключ», и методами стационарной и кинетической лазерной спектроскопии показано, что перенос энергии (ПЭ) и электрона (ФПЭЛ) играют ключевую роль в динамике релаксационных процессов в таких комплексах [1].

Несмотря на определенные успехи в экспериментальном плане, расчет динамики возбужденных состояний электронов или экситонов в таких мультпорфириновых комплексах не является окончательно решенным. Для количественного теоретического анализа полученных нами результатов для триад порфиринов (Рис. 1) представляется целесообразным воспользоваться ХШР-формализмом [3], в котором учет влияния колебательных степеней свободы проводится на основе стохастического изменения энергии электронных состояний.

В качестве модели для триады рассматривается трехуровневая система с участием возбужденных состояний (Рис. 1). Расчет взаимодействия электронных состояний с колебательными модами определяются следующими факторами: 1) Колебательная релаксация значительно быстрее процессов ПЭ и ФПЭЛ (экспериментально наблюдаемые кинетики не проявляют динамических эффектов в диапазоне времен 120 фс–1.4 пс, обусловленных колебательно подструктурой. 2) Высокая частота колебаний реакционной координаты (моды) по сравнению с реорга-