

УДК 535.37

УСИЛЕНИЕ ИНФРАКРАСНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ДИСПРОЗИЕВОГО КОМПЛЕКСА ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА В ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНКАХ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ β -ДИКЕТОНАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

Г. К. Чудинова, И. А. Наговицын, В. В. Савранский

Изучена инфракрасная флуоресценция диспрозиевого комплекса 5, 10, 15, 20-тетрафенилпорфирина ($DyTФП$) в ленгмюровских пленках и ее усиление под действием теноилтрифторацетонатов лантаноидов – $Ln(TTA)_3$ ($Ln^{3+} = Eu^{3+}, Tb^{3+}, Tm^{3+}, Lu^{3+}$). Определена возможность межмолекулярного и внутримолекулярного переноса энергии между $Ln(TTA)_3$ и $DyTФП$ и между $TФП$ -лигандом и ионом Dy^{3+} соответственно. Перенос энергии и приводит к усилению флуоресценции Dy^{3+} . Показано, что усиление флуоресценции зависит от соотношения $Dy^{3+}/Ln(TTA)_3$ и достигает максимума, когда концентрация Dy^{3+} на 2–4 порядка ниже концентрации $Ln(TTA)_3$. При этом усиление не зависит от флуоресцентных свойств лантаноидов. Исследовано влияние на величину усиления флуоресценции иона Dy^{3+} полярности рабочей поверхности ЛБ пленки и электроотрицательности лантаноидов.

Ключевые слова: ИК флуоресценция, кофлуоресценция, перенос энергии, Dy -комплекс тетрафенилпорфирина, β -дикетонаты, пленки Ленгмюра–Блуджетт, пленки Ленгмюра–Шефера.

Редкоземельные элементы, такие как иттербий (Yb), диспрозий (Dy) и тулий (Tm) обладают интенсивными полосами флуоресценции в инфракрасном (ИК) диапазоне

спектра. Комплексы этих редкоземельных ионов с органическими лигандами, в частности, с порфиринами также обладают ИК флуоресценцией [1]. Это важное свойство способно обеспечить применение подобных соединений в качестве маркеров для биохимического и медицинского анализов. Yb -комплексы порфиринов применяются для диагностики и фотодинамической терапии раковых заболеваний [2, 3]. Так как в ИК области отсутствует собственная флуоресценция белка, использование регистрации в ИК диапазоне позволяет существенно понизить фоновый сигнал и, следовательно, увеличить чувствительность анализа.

ИК флуоресценция редкоземельных порфиринов сильно зависит от полярности и упорядоченности окружения молекулы [4, 5]. Встраивание флуоресцирующих соединений в высокоупорядоченные системы, такие как ленгмюровские пленки, позволяет существенно увеличить эффективность флуоресценции. Результаты исследования собственной флуоресценции редкоземельных комплексов порфиринов и их сенсibilизированной флуоресценции в ленгмюровских пленках были проведены нами впервые и кратко представлены в работах [6 – 8]. В дальнейшем Yb комплекс 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (ТФП) был апробирован в качестве маркера для иммуносенсорной модельной системы с флуоресцентной регистрацией [9].

В данной статье мы представляем результаты исследования флуоресценции $DyTФП$ и переноса энергии между лантаноидными комплексами теноилтрифторацетонатов (ТТА) и $DyTФП$ в ленгмюровских пленках.

Для приготовления пленок использовали установки Jouce Loebl (Великобритания) и MDT-LB5 (Зеленоград, Россия). Спектры поглощения и флуоресценции измеряли на спектрофотометре и спектрофлуориметре Shimadzu (Япония) моделей UV-VIS-3100 и RF-5000 соответственно.

Субфазу готовили на основе тридистиллированной воды (на 5 литров тридистиллята – 0.03 г $NaHCO_3$ и HCl до $pH = 8.0$; 0.05 г NaN_3). Для приговления монослоя на поверхность субфазы наносили растворы $DyTФП$ ($10^{-3} M$) и стеариновой кислоты (СК) ($10^{-3} M$) в хлороформе в объемном соотношении 1:1. Стеариновая кислота была выбрана как наиболее жесткая и инертная матрица среди жирных кислот, а следовательно наиболее эффективная при исследовании переноса энергии [10, 11]. После испарения растворителя монослой сжимали до поверхностного давления 22.5 мН/м и наносили на заранее модифицированные кварцевые подложки методом Ленгмюра–Шефера [12]. Процедура модификации поверхности кварцевой подложки заключалась в нанесении четного и нечетного количества монослоев СК методом Ленгмюра–Блоджетт [13]. Та-

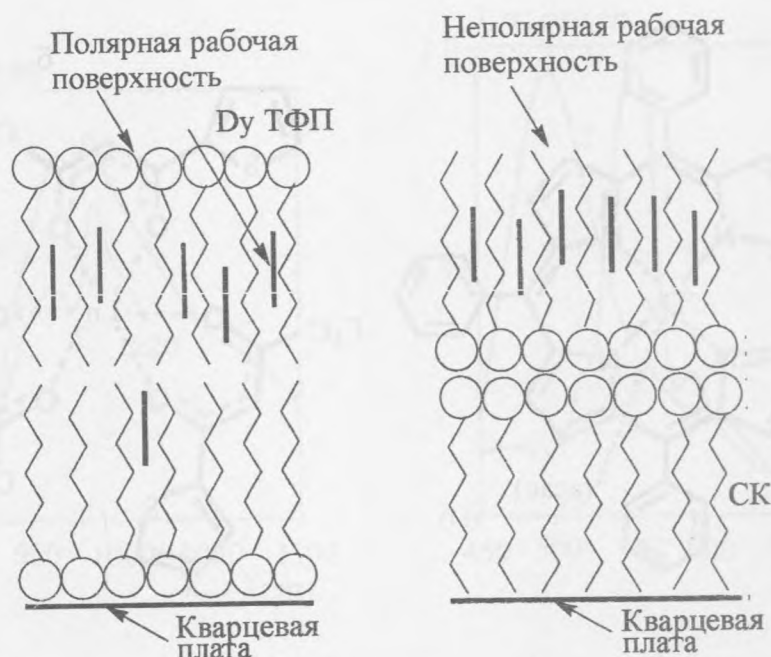


Рис. 1. Полярная и неполярная рабочие поверхности с монослоем DyТФП:СК.

ким образом, после нанесения монослоя, содержащего DyТФП, получали неполярную или полярную рабочие (светоприемные) поверхности, соответственно. Обе указанные структуры (рис. 1) представляют собой Y-тип полислоистых структур, которые более стабильны, чем X- и Z-полислоистые пленки [13, 14].

Далее пластинки с активными слоями помещали в растворы, содержащие различные концентрации (10^{-5} ; 10^{-7} ; 10^{-9} ; 10^{-11} M) $Ln(TTA)_3$ ($Ln - Tm^{3+}$, Tb^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+}), поливиниловый спирт (0.01%) и нагревали при $37^\circ C$ в течение 8 мин, каждые 2 мин измеряя флуоресценцию DyТФП. Длина волны возбуждения (330 нм) соответствовала поглощению лантаноидных комплексов ТТА. Структурные формулы использованных маркеров приведены на рис. 2.

Из литературы хорошо известны интенсивные флуоресцентные пики хелатных комплексов иттербия, неодима и церия. Например, ион иттербия имеет 7-10 четких полос флуоресценции в области 900 – 1000 нм [5]. Слегка уширенные полосы флуоресценции, обнаруженные для комплексов Dy^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} относились за счет флуоресценции примесей [15, 16]. Однако это маловероятно, т. к. ИК флуоресценция Dy^{3+} (1320 нм) и Tm^{3+} (1250 нм) в стеклах достаточно подробно изучена в настоящее время [17, 18]. Ссылаясь на эти данные, мы описываем вышеуказанную слабую ИК флуоресценцию

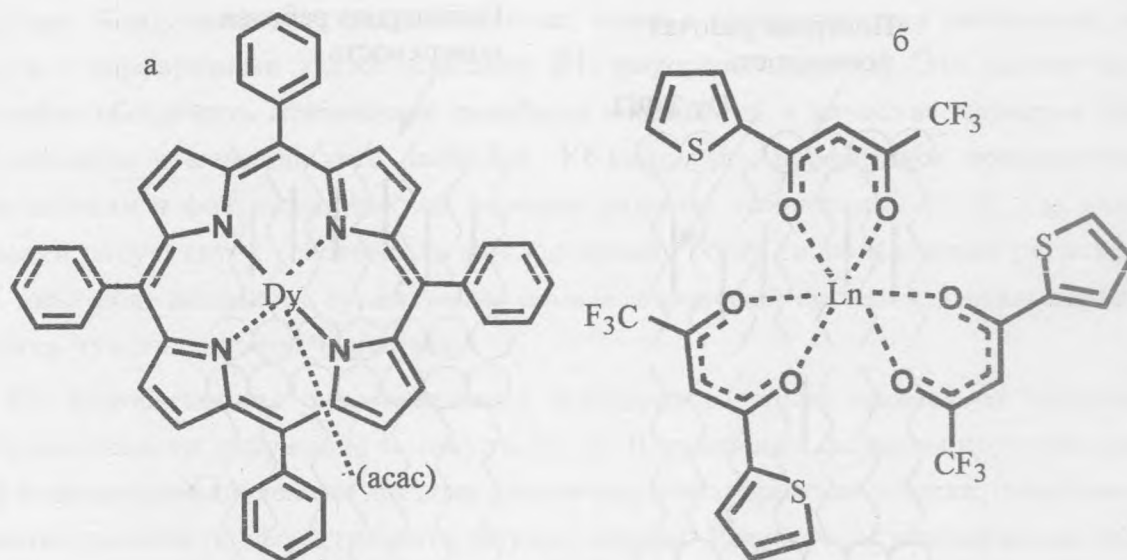


Рис. 2. Структурные формулы Dy-комплекса ТФП и лантаноидного комплекса теноилтрифторацетоната; асас – ацетилацетон.

как собственную флуоресценцию редкоземельных ионов.

Нельзя исключать и тот факт, что флуоресценция пленок LnТФП в ИК диапазоне определяется также и собственной флуоресценцией ТФП-лиганда. Спектры флуоресценции безметалльного ТФП в пленках смеси ТФП:СК в области 900 – 1100 нм имеют уширенную полосу с максимумом 965 – 970 нм. По литературным данным интенсивность и форма спектров Ln комплексов порфиринов зависит от температуры и структуры порфиринового лиганда [1, 5]. Наблюдаемая нами форма спектров DyТФП в пленках сходна с таковой для растворов Yb комплекса тетраakis(p-гидроксифенил)порфирина при комнатной температуре [1].

О вероятности внутримолекулярного переноса энергии говорит факт совпадения формы спектра возбуждения флуоресценции с формой спектра поглощения флуоресцирующего вещества. Возможность внутримолекулярной миграции энергии в мицеллярных растворах DyТФП продемонстрирована на рис. 3: два максимума в спектре возбуждения флуоресценции DyТФП (960 и 980 нм) совпадают с максимумами полос спектра поглощения DyТФП. Спектральное перекрытие между спектром поглощения акцептора (DyТФП) и спектром флуоресценции донора ($Ln(TTA)_3$) показывает возможность межмолекулярного переноса энергии от $Ln(TTA)_3$ к DyТФП (рис. 4). Таким

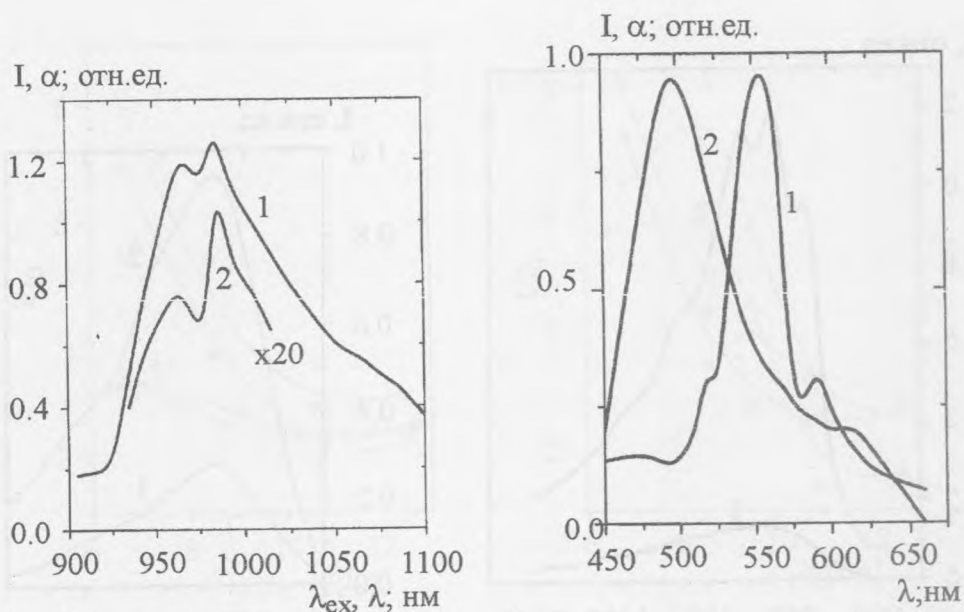


Рис. 3. Зависимость интенсивности I флуоресценции от длины волны возбуждения (2) и спектр поглощения α (1) $DyTФП$ в растворе хлороформа.

Рис. 4. Приведенные к единице спектры: 1 – поглощения α акцептора ($DyTФП$) и 2 – флуоресценции I донора $Ln(TTA)_3$ ($\lambda_{ex} - 330$ нм).

образом, эти факты показывают возможность как внутримолекулярного, так и межмолекулярного переноса энергии (рис. 3, 4), а именно переноса энергии от $Ln(TTA)_3$ к $DyTФП$ и от $TФП$ -лиганда на ион Dy^{3+} . Мы подчеркиваем, что именно эти каналы миграции энергии приводят к ИК флуоресценции иона Dy^{3+} .

Флуоресценция комплексов редкоземельных ионов тушится водой и для ее увеличения используются так называемые усиливающие растворы, содержащие нейтральный ПАВ – тритон X-100 (0.1 % мицеллярный раствор) [19]. Интенсивность флуоресценции $DyTФП$ в растворе тритона X-100 в 10 раз больше, чем в хлороформе; при этом спектр флуоресценции имеет три четко различимых пика и два плеча: 945, 967, 985, 1020, 1045 нм соответственно (рис. 5). Из рис. 5 видно, что введение $DyTФП$ в мицеллярные системы увеличивает его флуоресценцию. Мы исходили из предположения, что дополнительное усиление флуоресценции будет достигнуто при встраивании $DyTФП$ в ленгмюровские пленки, имеющие более жесткую и упорядоченную двумернокристаллическую структуру.

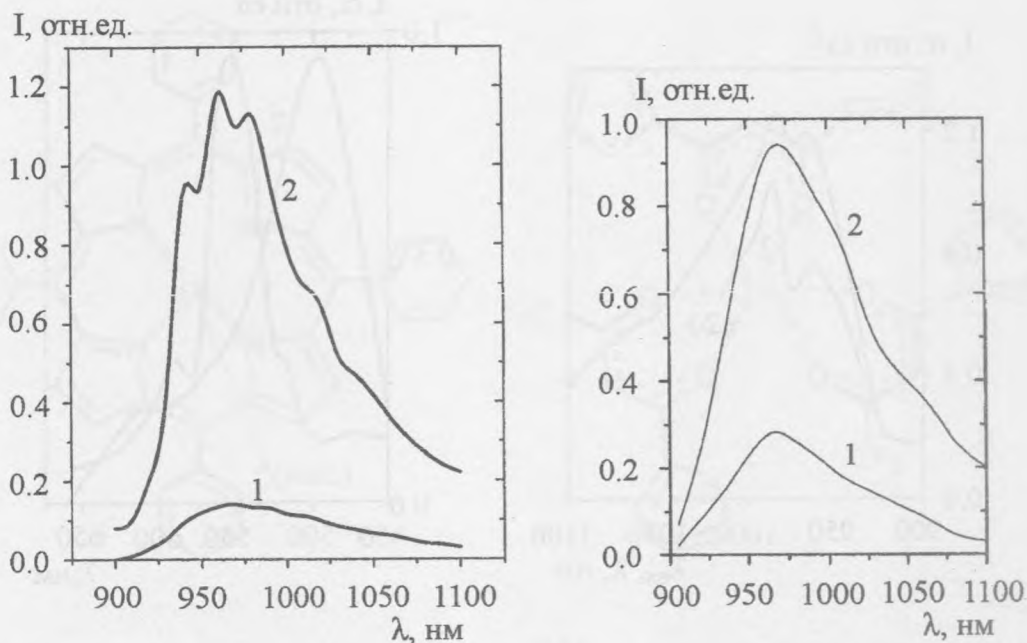


Рис. 5. Спектры флуоресценции DyTfP (10^{-5} M) в хлороформе (1) и в растворе 0.1% тритона X-100 (2). Длина волны возбуждения (λ_{ex}) = 390 нм.

Рис. 6. Спектры флуоресценции DyTfP в пленках. 1 – собственная флуоресценция DyTfP; 2 – флуоресценция DyTfP под воздействием $Ln(TTA)_3$, ($\lambda_{ex} = 330$ нм); поверхностная концентрация $[DyTfP] = 0.5 \times 10^{-11}$ моль/см².

Спектры флуоресценции DyTfP в пленке в присутствии ионов Ln^{3+} , усиливающих его флуоресценцию, и в их отсутствие показаны на рис. 6. Спектр флуоресценции DyTfP в монослое с матрицей (СК) имеет только один пик 967 нм.

Усиление флуоресценции Dy^{3+} в пленке в присутствии ионов Ln^{3+} в различных концентрациях показаны на рис. 7 и 8. Значительное усиление наблюдалось в том случае, когда концентрация Dy^{3+} была в 10^4 раз меньше концентрации Ln^{3+} , то есть когда Dy^{3+} являлся примесным ионом. Концентрация DyTfP в пленке, измеренная через величину поглощения в полосе Core, составляет 10^{-11} M. Действие ионов Ln^{3+} (Tm^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+}) как усиливающих ионов значительно уменьшается, когда их концентрация становится сравнимой или меньше концентрации Dy^{3+} в пленке (рис. 7, 8).

Исследованные ионы лантаноидов можно расположить по порядку их усиливающей способности: $Tm^{3+}(9) > Eu^{3+}(5) = Tb^{3+}(5) > Lu^{3+}(3)$ (значение усиления дано в скоб-

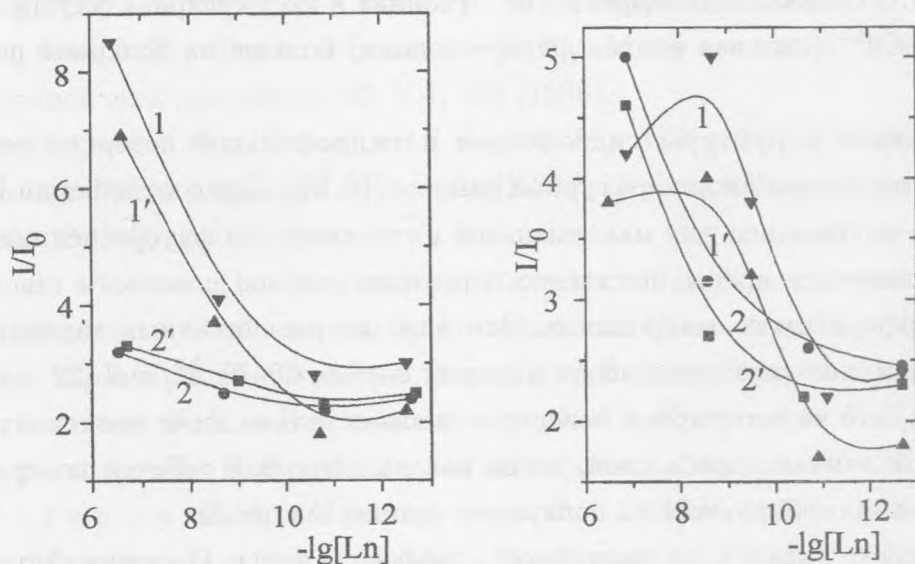


Рис. 7. Зависимость относительной интенсивности I/I_0 флуоресценции Dy^{3+} в пленке от концентрации Tm^{3+} (1,1') и Lu^{3+} (2,2') в растворе. 1,2 – неполярная; 1',2' – полярная светоприемная поверхности. I_0 – интенсивность флуоресценции в отсутствие $Ln(TTA)_3$.

Рис. 8. Зависимость относительной интенсивности I/I_0 флуоресценции Dy^{3+} в пленке от концентрации Tb^{3+} (1,1') и Eu^{3+} (2,2') в растворе. 1,2 – неполярная; 1',2' – полярная светоприемная поверхности. I_0 – интенсивность флуоресценции в отсутствие $Ln(TTA)_3$.

ках). Очевидно, существует оптимальная пара $Dy^{3+} - Tm^{3+}$, взаимодействие в которой выражается в максимальном усилении флуоресценции Dy^{3+} . В наших предыдущих исследованиях был установлен подобным образом парный ион для Yb^{3+} в $YbTФП$: Gd^{3+} ; при взаимодействии $Gd(TTA)_3$ и $YbTФП$ усиление флуоресценции Yb^{3+} было максимально в ряду использованных лантаноидов с ТТА-лигандом [6].

Как можно видеть, величина усиления, которая наблюдается для всех ионов лантаноидов, почти не зависит от их собственных флуоресцентных свойств; причем усиление максимально, если концентрация $Ln(TTA)_3$ в пленке на 2–4 порядка больше, чем концентрация $DyTФП$ (рис. 7, 8). Следует отметить, что исследованные редкоземельные ионы проявляют три различных типа флуоресценции: молекулярная (Lu^{3+}), ионная (Tb^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+}), смешанная (Tm^{3+}) [20, 21]. Влияние собственных флуоресцентных свойств лантаноидов можно четко видеть при их взаимодействии с поверхностями различной полярности. В случае использования Lu^{3+} , комплексоны которого обладают сильной молекулярной флуоресценцией, усиление больше на полярной поверхности, чем

на неполярной. Усиливающий эффект Tm^{3+} (ионная и молекулярная флуоресценция), а также Tb^{3+} и Eu^{3+} (сильная ионная флуоресценция) больше на полярной поверхности (рис. 7, 8).

Гипотетические структуры гидрофобной и гидрофильной поверхностей (рис. 1) представлены на основании литературных данных [10, 22]. При соотношении ДуТФП:СК = 1:1, которое оптимально для максимальной интенсивности флуоресценции ДуТФП в монослое, реализуется преимущественно перпендикулярное плоскости подложки расположение порфиринового макроцикла. Это ясно из рассчитанных значений молекулярной площади, которые составляют в нашем случае 50–70 Å²/mol [22 – 24]. Можно предположить, что на неполярной поверхности значительно легче протекает диффузия комплексов лантаноидов в слой, тогда как на полярной рабочей поверхности они преимущественно сорбируются на полярных группах матрицы.

Также следует указать на зависимость эффективности усиления флуоресценции ДуТФП от электроотрицательности лантаноида в усиливающем растворе, E (kJ/mol): $Eu^{3+}(801) \approx Tm^{3+}(789) > Tb^{3+}(753) > Lu^{3+}(720)$ [25]. Чем больше разница между электроотрицательностью лантаноидов в усиливающих растворах и электроотрицательностью Dy^{3+} , тем выше усиливающий эффект в донорно-акцепторной паре.

В данной работе показана возможность внутри- и межмолекулярного переноса энергии между Dy^{3+} и ТФП-лигандом и между $Ln(TTA)_3$ и ДуТФП соответственно. Миграция энергии по этим каналам приводит к усилению флуоресценции Dy^{3+} . На усиление флуоресценции ДуТФП в слое влияют следующие факторы: полярность светопринимающей поверхности, разница между электроотрицательностью Dy^{3+} и Ln^{3+} в усиливающих растворах, соотношения концентраций Dy^{3+} и Ln^{3+} в пленке. Наибольшее усиление флуоресценции Dy^{3+} достигается при использовании в качестве сенсibilизатора флуоресценции $Tm(TTA)_3$.

Работа поддержана грантом N НШ-1788.2003.2.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Meng J. X., Li K. F., Yuan J., et al. Chem. Phys. Lett, **332**, 313 (2000).
- [2] Chatterjee S., Possel H., Srivastava T., et al. J. Photochem. Photobiol., **B50**, 79 (1999).
- [3] Loveinsky M., Borecky J., Kubat P., Jezek D. Gen Physiol. Biophys., **18**, 107 (1999).

- [4] Yang J.-H., Zhu G.-Y., Wu B. *Anal. Chim. Acta*, **198**, 287 (1987).
- [5] Гайдук М. И., Григорьянц В. В., Миронов А. Ф. и др. *Журнал прикладной спектроскопии*, **46**, N 1, 163 (1986).
- [6] Chudinova G., Rumiantseva V., Chudinov A. In: European Conference "Thin Organized Films 7" (ECOF 7), Proceedings, Potsdam, Germany, Sept. 14-18, 1998, p. 342.
- [7] Chudinova G., Rumiantseva V., Nagovitsyn I. In: VIII International Conference on Spectroscopy and Chemistry of Porphyrins and their Analogs, Book of Abstracts, Minsk, Republic of Belarus, Sept. 22-26, 1998, p. 81.
- [8] Чудинова Г. К., Наговицын И. А., Карпов Р. Е., Савранский В. В. *Квантовая электроника*, **33**, N 9, 765 (2003).
- [9] Наговицын И. А., Чудинова Г. К. *ДАН*, **382**, N 2, 267 (2002).
- [10] Chudinova G., Chudinov A., Savransky V., Prokhorov A. *Thin Solid Films*, **307**, 294 (1997).
- [11] Kuhn H. *Isr. J. Chem.*, **18**, 375 (1979).
- [12] Langmuir I., Shaefer V. *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1351 (1938).
- [13] Blodgett K. *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935).
- [14] Blodgett K., Langmuir I. *Phys. Rev.*, **51**, 964 (1937).
- [15] Соловьев К. Н., Цвирко М. П., Качура Т. Ф. *Оптика и спектроскопия*, **40**, N 4, 648 (1976).
- [16] Шущкевич И. К., Дворников С. С., Качура Т. Ф., Соловьев К. Н. *Журнал прикладной спектроскопии*, **34**, N 4, 647, 1981.
- [17] Tanabe S., Hanada T., Watanabe M., Hayashi T., Soga N. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2917 (1995).
- [18] Peng B., Izumitani T. *Opt. Mater.*, **4**, 701 (1995).
- [19] Savitsky A., Chudinov A., Krilova S. In: Advances in Fluorescence Sensing Technology II, Proceedings, The International Soc. for Opt. Engineering (SPIE), San Jose, California, Febr. 6-8, 1995, p. 429.
- [20] Whan R., Crosby G. *J. Mol. Spectrosc.*, **8**, 315 (1962).
- [21] Binnemans K., Van Deun R., Gorller-Walrand C., Adam J. *J. Non-Cryst. Solids*, **238**, 11 (1998).
- [22] Mohwald H., Miller A., Stich W., Knoll W., Ruandel-Teixier A., Lehmann T., Fuhrhop J.-H. *Thin Solid Films*, **141**, 261 (1986).

- [23] Yamazaki T., Yamazaki I., Osuka A. J. Phys. Chem., **B102**, 7858 (1998).
- [24] Liu H.-G., Feng X.-S., Xue Q.-B., Wang L., Yang K.-Z. Thin Solid Films, **340**, 265 (1999).
- [25] Полинг Л. Общая химия. М., Мир, 1974, с. 848.

ЦЕНИ Института общей физики
им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 30 марта 2004 г.