ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG

TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

BÁO CÁO TỔNG KẾT

ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG

ĐIỀU CHẾ VÀ XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT PHÁT HUỲNH QUANG BORON-DIPYRROMETHANE (BODIPY)

Mã số: Đ2015-03-78

Chủ nhiệm đề tài: TS. Nguyễn Trần Nguyên

Đà Nẵng, 09/2016

ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG

TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

BÁO CÁO TỔNG KẾT

ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG

ĐIỀU CHẾ VÀ XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT PHÁT HUỲNH QUANG BORON-DIPYRROMETHANE (BODIPY)

Mã số: Đ2015-03-78

Xác nhận của tổ chức chủ trì	**Chủ nhiệm đề tài**
(ký, họ tên, đóng dấu)	*(ký, họ tên)*

Đà Nẵng, 09/2016

DANH SÁCH NHỮNG THÀNH VIÊN THAM GIA NGHIÊN CỨU ĐỀ TÀI

TT	Họ và tên	Đơn vị công tác và lĩnh vực chuyên môn	Nội dung nghiên cứu cụ thể được giao
1	Nguyễn Văn Din	Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng	Tiến hành thí nghiệm điều chế dipyrromethane, borron-dipyrromethene
2	Nguyễn Đình Chương	(như trên)	Tinh chế sản phẩm bằng sắc kí cột

ĐƠN VỊ PHỐI HỢP CHÍNH

Tên đơn vị trong và ngoài nước	Nội dung phối hợp nghiên cứu	Họ và tên người đại diện đơn vị
Khoa Hóa, Đại học KU Leuven, Vương quốc Bỉ	Tính chất quang phổ (*spectroscopic properties*) của các sản phẩm tổng hợp được	Prof. Dr. Wim Dehaen
Khoa Vật lí, Đại học kỹ thuật quốc gia Belarusia		Prof. Dr. Mikalai Kruk

ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG

TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

1. Thông tin chung:

- Tên đề tài: Điều chế và xác định cấu trúc của một số hợp chất phát huỳnh quang boron-dipyrromethane (BODIPY)
- Mã số: Đ2015-03-78
- Chủ nhiệm: Nguyễn Trần Nguyên
- Thành viên tham gia: Nguyễn Đình Chương, Nguyễn Văn Din
- Cơ quan chủ trì: Đại học Đà Nẵng
- Thời gian thực hiện: 01 năm

2. Mục tiêu:

- Điều chế một số BODIPY cơ bản
- Nghiên cứu kéo dài hệ liên hợp BODIPY ở vị trí số 3
- Kết nối BODIPY có hệ liên hợp kéo dài với porphyrin
- Xác định cấu trúc của các sản phẩm sau khi tinh chế bằng sắc kí cột
- Nghiên cứu phổ hấp thụ và phát xạ của các sản phẩm

3. Tính mới và sáng tạo:

- Áp dụng phương pháp điều chế dipyrromethane trong dung môi nước.
- Hệ liên hợp của BODIPY được kéo dài ở vị trí số 3. Hiệu suất của phản ứng kéo dài hệ liên hợp được tăng lên đáng kể khi tiến hành ở nhiệt độ thấp (0^oC).
- BODIPY có hệ liên hợp kéo dài được kết nối với porphyrin thông qua cầu triazole.
- Phổ phát huỳnh quang của hợp chất chứa cầu triazole bắt nguồn từ phần BODIPY và không phụ thuộc vào bước sóng kích thích.

4. Tóm tắt kết quả nghiên cứu:

Việc kéo dài hệ liên hợp của BODIPY **2.6** ở vị trí số 3 được dựa trên phản ứng cộng nucleophile thuận nghịch Michael để thu được anion nitronate của 4-triisopropylsilylethynyl-*β*-nitrostyrene (**2.9**), sau đó phản ứng thế nucleophile của nguyên tử hydro ở vị trí số 3 của hợp chất **2.6** với anion nitronate này sẽ tạo sản phẩm styryl hóa **2.10**. Hiệu suất của phản ứng có thể tăng lên đến 56% khi phản ứng được tiến hành ở 0^oC. BODIPY **2.11** được kết nối với porphyrin thông qua phản ứng Click để thu được BODIPY-porphyrin conjugate **2.16** với hiệu suất 84%.

Hợp chất **2.16** có phổ hấp thụ gồm các dải hấp thụ (band) thuộc cả phần BODIPY và phần porphyrin. Trong vùng nhìn thấy của phổ hấp thụ có một sự xen phủ mạnh giữa phần Q-band của porphyrin và

BODIPY. Phổ phát huỳnh quang của hợp chất **2.16** bắt nguồn từ phần BODIPY và không phụ thuộc vào bước sóng kích thích. Tích phân xen phủ Förster đã chỉ ra rằng có sự chuyển dịch năng lượng mạnh từ porphyrin sang BODIPY trong hợp chất **2.16** và, vì vậy, sự phát huỳnh quang của phần porphyrin bị mất đi. Sự chuyển dịch năng lượng từ BODIPY sang porphyrin cũng xảy ra trong hợp chất **2.16** nhưng với hằng số tốc độ nhỏ hơn. Hiệu suất của quá trình chuyển dịch năng lượng từ BODIPY sang porphyrin phụ thuộc vào dung môi.

5. Tên sản phẩm:

Một bài báo trên tạp chí Journal of Luminescence: "Excitation energy deactivation funnel in 3-substituted BODIPY-porphyrin conjugate"

6. Hiệu quả, phương thức chuyển giao kết quả nghiên cứu và khả năng áp dụng:

Phổ phát huỳnh quang của sản phẩm bắt nguồn từ BODIPY do sự chuyển dịch năng lượng từ porphyrin sang BODIPY và cường độ phát huỳnh quang phụ thuộc vào dung môi, bước sóng kích thích. Sự phát hiện này đã mở ra khả năng chế tạo các thiết bị thay đổi màu sắc theo ánh sáng tiếp xúc dựa trên các đại phân tử (supramolecular photochromic devices), đó là những thiết bị mà sự đáp ứng phát quang (luminescent response) có thể điều chỉnh được một cách liên tục.

7. Hình ảnh, sơ đồ minh họa chính

Ngày tháng năm

Cơ quan Chủ trì	**Chủ nhiệm đề tài**
(ký, họ và tên, đóng dấu)	*(ký, họ và tên)*

INFORMATION ON RESEARCH RESULTS

1. General information:

Project title: Synthesis and structural determination of some fluorescent dyes boron-dipyrromethane (BODIPY).

Code number: Đ2015-03-78

Project Leader: Nguyen Tran Nguyen

Coordinator: Nguyen Dinh Chuong, Nguyen Van Din

Implementing institution: Danang University

Duration: from 30/09/2015 to 30/09/2016

2. Objective(s):

- Synthesis of boron-dipyrromethanes (BODIPYs)
- Conjugation extension at the 3-position of boron-dipyrromethane
- Combination of π-extended BODIPY with porphyrin *via* Click reaction
- Structural determination of products after purification by column chromatography
- Absorption spectra and emission spectra of products

3. Creativeness and innovativeness:

- Synthesis of dipyrromethane in water solvent
- The boron-dipyrromethane conjugation was extended the 3-position. The reaction yield could be increased dramatically when the reaction was carried out at 0^oC
- BODIPY was linked with porphyrin via triazole linker
- The fluorescence spectra of the desired BODIPY-porphyrin conjugate originate from BODIPY moiety and do not depend on excitation wavelength

4. Research results:

The extension of BODIPY conjugation was conducted *via* the Michael type addition/vicarious nucleophilic substitution of hydrogen with nitrostyrene at the 3-postion of BODIPY. The yield could be increased up to 56% when the reaction was carried out at 0^oC. BODIPY was then linked with a porphyrin *via* a click reaction to obtain a BODIPY-porphyrin conjugate in high yield (84%).

BODIPY-porphyrin conjugate **2.16** has the ground state absorption spectrum consisting of bands belonging to both the porphyrin and BODIPY moieties. A strong spectral overlap between the porphyrin Q-bands absorption and BODIPY absorption was observed in the visible region. The fluorescence of the conjugate was found to originate from the BODIPY moiety, independently of the excitation wavelength. The Förster overlap integrals J indicate that there is an efficient energy transfer from porphyrin to BODIPY, which leads to the quenching of the porphyrin fluorescence. The energy transfer in the opposite direction takes place also, but its rate constant is smaller. The efficiency of energy transfer from the BODIPY to the porphyrin moiety was found to be solvent dependent.

5. Products:

A paper in Journal of Luminescence “Excitation energy deactivation funnel in 3-substituted BODIPY-porphyrin conjugate”

6. Effects, transfer alternatives of reserach results and applicability:

The fluorescence spectra of the conjugate originate from BODIPY moiety due to the energy transfer from porphyrin to BODIPY and the emission intensities depend on solvent and excitation solvent. It should be stressed that this finding opens the possibility to design supramolecular photochromic devices, where the luminescent response can be continuously adjustable.

MỞ ĐẦU

1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC

1.1. Ngoài nước

Một số BODIPY đã được điều chế và thương mại hóa từ những năm 1990. Kể từ đó BODIPY được các nhà sinh học, hóa sinh biết đến như một chất bền quang học thay thế cho các chất phát huỳnh quang thông thường. Đầu thế kỉ 21, rất nhiều BODIPY đã được tổng hợp và đăng kí patent với những ứng dụng trong công nghệ đánh dấu phân tử sinh học (*biological labeling*), dùng làm thành phần của sơn và mực in, thiết bị phát quang. Đã có 729 patent được đăng kí và 1074 bài báo liên quan đến hóa học BODIPY được xuất bản trong năm 2006. Hiện nay các phòng thí nghiệm tổng hợp hữu cơ ở các nước tiên tiến trên thế giới vẫn đang tiếp tục đầu tư nghiên cứu điều chế và ứng dụng BODIPY trong y học, khoa học vật liệu.

Hợp chất chứa nhiều phân tử porphyrin (*multi-porphyrin array*) đã được tổng hợp nhằm mô phỏng quá trình quang hợp trong tự nhiên, trong đó porphyrin đóng vai trò như là các antenna hấp thụ ánh sáng (*light harvesting antenna*). Tuy nhiên porphyrin không hấp thụ mạnh trong vùng ánh sáng nhìn thấy từ 450 nm đến 700 nm. Ngược lại, 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenes (BODIPY) có độ bền quang học cao, hệ số hấp thụ phân tử lớn, hiệu suất huỳnh quang cao, vùng phổ kích thích và phát xạ nằm trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Vì thế porphyrin và BODIPY có các tính chất quang lí (*photophysical properties*) hỗ trợ lẫn nhau trong vùng ánh sáng nhìn thấy và BODIPY có thể được xem như là các antenna hấp thụ ánh sáng đầy tiềm năng. Một số hệ liên hợp chứa một phân tử porphyrin và một phân tử BODIPY đã được tổng hợp và việc chuyển dịch năng lượng từ BODIPY sang porphyrin với hiệu suất cao đã được đo đạt và nghiên cứu. Tuy nhiên, việc nghiên cứu kéo dài hệ liên hợp của BODIPY, đặc biệt là kéo dài hệ liên hợp ở vị trí số 3, để làm antenna tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng ánh sáng nhìn thấy của porphyrin còn chưa nhận được sự quan tâm đúng mức của các nhà hóa học hữu cơ.

1.2. Trong nước

Hiện nay chưa có công trình nghiên cứu về hóa học BODIPY được đăng ở các tạp chí trong nước

2. TÍNH CẤP THIẾT CỦA ĐỀ TÀI

Hóa học BODIPY thu hút được sự quan tâm của các nhà hóa học trên thế giới trong những năm gần đây. 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenes (BODIPYs) có độ bền quang học (*excellent photostability*), hệ số hấp thụ phân tử lớn (*high molar absorption coefficient*), hiệu suất phát huỳnh quanh cao (*high fluorescence quantum yields*), phổ kích thích cũng như phổ phát xạ của BODIPY nằm trong vùng ánh sáng nhìn thấy (*visible wavelength region*). Vì thế, BODIPY được sử dụng trong công nghệ y sinh để đánh dấu các phân tử sinh học, dùng làm thành phần của sơn và mực in, thiết bị phát quang (*electroluminescent devices*). Ngoài ra, các sensor hóa học (*chemosensors*) dựa vào cấu trúc của BODIPY (*BODIPY-based chemosensors*) còn được ứng dụng trong hóa học phân tích để phát hiện một số ion kim loại.

Đề tài nghiên cứu : "Điều chế và xác định cấu trúc của một số hợp chất phát huỳnh quang boron-dipyrromethene (BODIPY)" sẽ mở ra một hướng nghiên cứu mới trong ngành điều chế các hợp chất hữu cơ ứng dụng trong công nghệ y sinh ở Đại học Đà Nẵng.

3. MỤC TIÊU ĐỀ TÀI

- Điều chế một số BODIPY cơ bản
- Nghiên cứu kéo dài hệ liên hợp BODIPY ở vị trí số 3
- Kết nối BODIPY có hệ liên hợp kéo dài với porphyrin
- Xác định cấu trúc của các sản phẩm sau khi tinh chế bằng sắc kí cột
- Nghiên cứu phổ hấp thụ và phát xạ của các sản phẩm

4. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI NGHIÊN CỨU

4.1. Đối tượng nghiên cứu

4.2. Phạm vi nghiên cứu

5. CÁCH TIẾP CẬN, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

5.1. Cách tiếp cận

5.2. Phương pháp nghiên cứu

5.2.1. Nghiên cứu lý thuyết:

5.2.2. Nghiên cứu thực nghiệm:

6. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

6.1. Điều chế dipyrromethane trong dung môi nước

6.2. Điều chế một số boron-dipyrromethene

6.3. Kéo dài hệ liên hợp BODIPY ở vị trí số 3

6.4. Tổng hợp porphyrin theo phương pháp Lindsey

6.5. Kết nối BODIPY và porphyrin

6.6. Ghi phổ khối lượng (MS), phổ cộng hưởng từ hạt nhân (^{1}H NMR, ^{13}C NMR) của các sản phẩm thu được

6.7. Xác định tính chất quang phổ của sản phẩm

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN LÍ THUYẾT

1.1. Boron dipyrromethene

1.1.1. Những tính chất cơ bản

1.1.2. Sự phát hiện BODIPY và cấu trúc BODIPY

1.1.3. Một số phương pháp điều chế BODIPY

1.2. Porphyrin

1.2.1. Tổng quan về porphyrin

1.2.2. Tổng hợp porphyrin theo phương pháp Lindsey

1.3. Phản ứng Sonogashira

1.4. Phản ứng nitro-aldol

1.5. Phản ứng kéo dài hệ liên hợp BODIPY ở vị trí số 3

1.6. Phản ứng Click

CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Phương pháp sắc ký lớp mỏng

2.1.1. Khái niệm

2.1.2. Kỹ thuật

2.1.3. Quá trình sắc ký

2.2. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)

2.2.1. Sự hấp thụ bức xạ hồng ngoại

2.2.2. Phổ dao động quay cả phân tử hai nguyên tử

2.3. Phương pháp phổ khối (MS)

2.3.1. Khái niệm và ứng dụng

2.3.2. Nguyên tắc chung

2.3.3. Cấu tạo của khối phổ kế

2.3.4. Các phương pháp ion hóa

2.4. Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)

2.4.1. Nguyên tắc của phương pháp phổ NMR

2.4.2. Cấu trúc nguyên tử

2.4.3. Hạt nhân trong từ trường

2.4.4. Độ chuyển dịch hóa học

2.4.5. Tương tác spin-spin

2.4.6. Ứng dụng phổ NMR trong phân tích cấu trúc hợp chất hữu cơ

2.5. Phương pháp tổng hợp các chất

2.5.1. Phương pháp tổng hợp các building block

2.5.2. Phương pháp kết nối BODIPY và porphyrin

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

3.1. Kết quả tổng hợp các chất

3.1.1. Tổng hợp 8-(4,6-dichloropyrimidin-5-yl)-BODIPY

3.1.2. Tổng hợp 8-[4,6-bis(3,5-bis(*tert*-butyl))phenoxy-pyrimidin-5-yl]BODIPY

M.p 190-192^{o}C. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25^{o}C, TMS): δ = 8.48 (s, 1 H, H-pyrimidine), 7.95 (s, 2 H, H-pyrrole), 7.28 (s, 2 H, H-Ar), 7.13 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 3.78 Hz, 2 H, H-pyrrole), 6.85 (s, 4 H, H-Ar), 6.60 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 3.18 Hz, 2 H, H-pyrrole), 1.30 ppm (s, 36 H, *tert*-butyl). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25^{o}C, TMS): δ = 158.83, 144.98, 129.83, 120.00, 118.83, 115.45 (CH-Ar), 168.57, 152.44, 151.98, 136.64, 135.46, 99.82 (C-Ar), 34.99 (C, *tert*-butyl), 31.32 ppm (CH_3, *tert*-butyl). HRMS (EI): m/z calcd for $C_{41}H_{49}BF_2N_4O_2$: 678.392 [M^+]; found: 678.369 [M^+].

3.1.3. Tổng hợp 4-triisopropylsilylethynyl-*β*-nitrostyrene

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$, 25^{o}C, TMS): δ = 7.97 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 13.56 Hz, 1 H), 7 .57 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 13.56 Hz, 1 H), 7.52 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.28 Hz, 2 H, H-Ar), 7.48 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.28 Hz, 2 H, H-Ar), 1.13 ppm (s, 21 H, *tert*-butyl).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25^{o}C, TMS): δ = 138.14, 137.44 (C=C), 132.88, 128.90 (CH-Ar), 129.73, 127.45 (C-Ar), 105.96, 95.26 (C≡C), 18.65 (CH_3, triisopropyl), 11.28 ppm (CH, triisopropyl). HRMS (EI): m/z calcd for $C_{19}H_{27}NO_2Si$: 329.181 [M^+]; found: 329.181 [M^+].

3.1.4. Tổng hợp 3-[(4-triisopropylsilylethynyl)phenylethenyl]-8-[4,6-bis(3,5-bis(*tert*-butyl))phenoxy-pyrimidin-5-yl]BODIPY

M.p 130-133^{o}C.^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$, 25^{o}C, TMS): δ = 8.47 (s, 1 H, H-pyrimidine), 7.82 (s, 1 H, H-pyrrole), 7.73 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 16.2 Hz, 1 H), 7.55 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.4 Hz, 2 H, H-Ar), 7.48 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 2 H, H-Ar), 7.38 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 16.5 Hz, 1 H), 7.28 (s, 2 H, H-Ar), 7.15 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 4.38 Hz, 1 H, H-pyrrole), 7.03 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 4.74 Hz, 1 H, H-pyrrole), 6.98 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 3.3 Hz, 1 H, H-pyrrole), 6.86 (d, $^{4}J_{H,H}$ = 1.5 Hz, 4 H, H-Ar), 6.55 (dd, 1 H, H-pyrrole), 1.30 (s, 36 H, *tert*-butyl), 1.14 ppm (s, 21 H, isopropyl).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25^{o}C, TMS): δ = 168.76, 158.61, 158.06, 152.41, 152.09, 141.15, 138.43, 137.70, 135.75, 134.49, 132.53, 131.81, 130.71, 127.63, 126.50, 124.83, 119.93, 119.57, 117.99, 117.48, 115.48, 106.87, 100.19, 93.46, 34.99 (C, *tert*-butyl), 31.46 (CH_3, *tert*-butyl), 18.68 (CH_3, isopropyl), 11.33 ppm (CH, isopropyl). MALDI-TOF: m/z calcd for $C_{60}H_{75}BF_2N_4O_2Si$: 960.57 [M^+], found: 960.59 [M^+].

3.1.5. Tổng hợp 3-[(4-ethynyl)phenylethenyl]-8-[4,6-bis(3,5-bis(*tert*-butyl))phenoxy-pyrimidin-5-yl]BODIPY

M.p 235-237^{o}C. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$, 25^{o}C, TMS): δ = 8.48 (s, 1 H, H-pyrimidine), 7.83 (s, 1 H, H-pyrrole), 7.74 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 16.5 Hz, 1 H), 7.57 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.46 Hz, 2 H, H-Ar), 7.50 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.4 Hz, 2 H, H-Ar), 7.37 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 16.14 Hz, 1 H), 7.28 (s, 2 H, H-Ar), 7.15 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 4.74 Hz, 1 H, H-pyrrole), 7.02 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 4.8 Hz, 1 H, H-pyrrole), 6.99 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 3.66 Hz, 1 H, H-pyrrole),

6.86 (d, $^4J_{H,H}$ = 1.44 Hz, 4 H, H-Ar), 6.56 (d, 1 H, H-pyrrole), 3.19 (s, 1 H, ≡CH), 1.30 ppm (s, 36 H, *tert*-butyl).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25^{o}C, TMS): δ = 168.77, 158.63, 157.82, 152.43, 152.12, 141.43, 137.99, 137.67, 136.34, 134.59, 132.63, 132.09, 130.67, 127.65, 126.73, 123.27, 120.00, 119.93, 117.91, 117.56, 115.48, 100.20 (C & CH-Ar), 83.48, 79.22 (C≡C), 35.00 (C, *tert*-butyl), 31.34 ppm (CH_3, *tert*-butyl). MALDI-TOF: m/z calcd for $C_{51}H_{55}BF_2N_4O_2$: 804.44 [M^+], found: 804.44 [M^+].

3.1.6. Tổng hợp 5,10,20-tris(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-15-(4-azidomethylphenyl) porphyrin

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25^{o}C, TMS): δ = 8.90 (s, 6 H, H-pyrrole), 8.80 (d, $^3J_{H,H}$ = 4.53 Hz, 2 H, H-pyrrole), 8.26 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.74 Hz, 2 H, H-Ar), 8.08 (s, 6 H, H-Ar), 7.79 (s, 3 H, H-Ar), 7.70 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.32 Hz, 2 H, H-Ar), 4.71 (s, 2 H, CH_2), 1.52 (s, 54 H, *tert*-butyl), - 2.70 ppm (s, 2 H, 2×NH). MALDI-TOF: m/z calcd for $C_{69}H_{79}N_7$: 1005.64 [M^+], found: 1005.70 [M^+].

3.1.7. Tổng hợp Zn(II)-5,10,20-tris(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-15-(4-azidomethylphenyl)porphyri

^{1}H NMR (300 MHz, THF-d_8, 25^{o}C, TMS): δ = 8.84 (s, 6 H, H-pyrrole), 8.80 (d, $^3J_{H,H}$ = 4.32 Hz, 2 H, H-pyrrole), 8.21 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.53 Hz, 2 H, H-Ar), 8.09 (s, 6 H, H-Ar), 7.85 (s, 3 H, H-Ar), 7.74 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.53 Hz, 2 H, H-Ar), 4.75 (s, 2 H, CH_2), 1.53 ppm (s, 54 H, *tert*-butyl).

^{3}C NMR (75 MHz, THF-d_8, 25^{o}C, TMS): δ = 151.24, 151.16, 150.77, 149.21, 144.58, 143.71, 136.00, 135.49, 132.52, 132.47, 132.44, 131.88, 130.56, 130.38, 127.06, 122.62, 122.56, 121.44, 120.36 (C & CH-Ar), 55.36 (CH_2), 35.67 (C, *tert*-butyl), 32.07 ppm (CH_3, *tert*-butyl). MALDI-TOF: m/z calcd for $C_{69}H_{77}N_7Zn$: 1067.55 [M^+], found: 1067.58 [M^+].

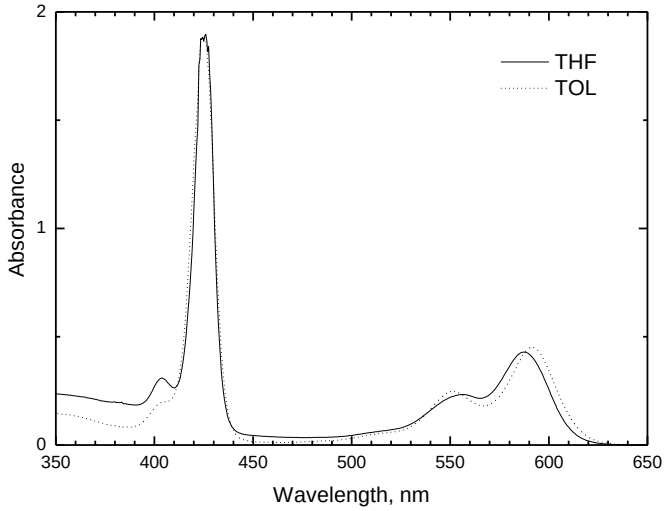
3.1.8. Tổng hợp BODIPY-porphyrin conjugate

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$, 25^{o}C, TMS): δ = 9.00 (m, 6 H, H-pyrrole), 8.89 (d, $^3J_{H,H}$ = 4.56 Hz, 2 H, H-pyrrole), 8.48 (s, 1 H, H-pyrimidine), 8.26 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.74 Hz, 2 H, H-Ar), 8.08 (s, 6 H, H-Ar), 8.06 (s, 1 H, H-triazole), 7.97 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.22 Hz, 2 H, H-Ar), 7.83 (s, 1 H, H-pyrrole, BODIPY), 7.80 (d, 1 H), 7.78 (s, 3 H, H-Ar), 7.73 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.22 Hz, 2 H, H-Ar), 7.67 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 2 H, H-Ar), 7.47 (d, $^3J_{H,H}$ = 16.44 Hz, 1 H), 7.29 (s, 2 H, H-Ar), 7.17 (d, $^3J_{H,H}$ = 4.14 Hz, 1 H, H-pyrrole, BODIPY), 7.07 (d, $^3J_{H,H}$ = 4.56 Hz, 1 H, H-pyrrole, BODIPY), 6.98 (d, $^3J_{H,H}$ = 3.66 Hz, 1 H, H-pyrrole, BODIPY), 6.87 (d, $^4J_{H,H}$ = 0.9 Hz, 4 H, H-Ar), 6.56 (s,1 H, H-pyrrole, BODIPY), 5.92 (s, 2 H, CH_2), 1.51 (s, 54 H, *tert*-butyl), 1.31ppm (s, 36 H, *tert*-butyl).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25^{o}C, TMS): δ = 168.82, 158.61, 152.43, 152.17, 150.56, 150.47, 150.44, 149.81, 148.60, 148.56, 147.85, 143.84, 141.80, 141.77, 140.87, 138.97, 137.79, 135.82, 135.00, 133.83, 132.46, 132.33, 132.23, 131.99, 131.64, 131.39, 130.81, 129.71, 129.59, 128.57, 126.27, 126.13, 122.78, 122.59, 120.83, 120.26,119.93, 119.35, 119.12, 118.08, 117.33, 115.51, 114.07, 100.31 (C & CH-Ar), 54.39 (CH_2), 35.04 (C, *tert*-butyl), 35.02 (C, *tert*-butyl), 31.76 (CH_3, *tert*-butyl), 31.36 ppm (CH_3, *tert*-butyl). MALDI-TOF: m/z calcd for $C_{120}H_{132}BF_2N_{11}O_2Zn$: 1872.995 [$M^+$], found: 1873.039 [$M^+$].

3.2. Tính chất quang phổ

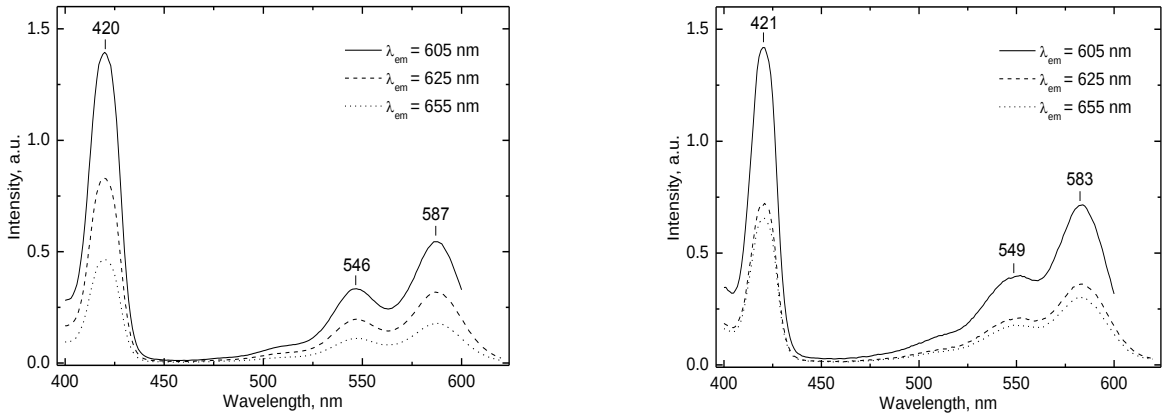
Hợp chất BODIPY-porphyrin conjugate **2.16** có phổ hấp thụ (absorption spectra) gồm các dải (band) hấp thụ của cả phần porphyrin và phần BODIPY (**Hình 3.1**). Soret band (B-band) của porphyrin chiếm ưu thế trong phổ UV –VIS (peak ở 424 nm trong dung môi toluene và 426 nm trong tetrahydrofuran (THF)). Hệ số hấp thụ ε của Soret band có cùng độ lớn với Soret band trong phân tử ZnTMesP porphyrin (lgε = 5.64 trong toluene, lgε = 5.69 trong THF). Độ hấp thụ của Q-band trong phân tử ZnTMesP porphyrin thấp hơn 20 lần so với độ hấp thụ của B-band.[6] Tuy nhiên, trong hợp chất BODIPY-porphyrin conjugate **2.16**, các peak hấp thụ trong vùng ánh sáng nhìn thấy (the absorption bands in the visible range) có cường độ bằng một phần tư so với peak tương ứng với B-band của phần porphyrin và chúng có hình dạng đặc trưng của phổ hấp thụ của các hợp chất BODIPY (**Hình 3.1**).



Hình 3.1. Phổ hấp thụ của BODIPY-porphyrin conjugate trong dung môi toluene và THF.

Như vậy, trong vùng ánh sáng nhìn thấy có sự gối lên nhau mạnh (strong spectral overlap) giữa phần hấp thụ tương ứng với Q-band của porphyrin và phần hấp thụ của BODIPY trong hợp chất **2.16**. Do độ hấp thụ của BODIPY cao hơn so với Q-band của ZnTMesP, vì vậy, hình dạng của phổ hấp thụ thu được trong vùng từ 500 nm đến 650 nm của hợp chất **2.16** giống với phổ hấp thụ của BODIPY[6,7] (**Hình 3.1**).

Phổ kích thích phát huỳnh quang (fluorescence excitation spectra) của BODIPY-porphyrin conjugate **2.16** đo ở ba bước sóng phát xạ khác nhau trong dung môi toluene (**Hình 3.2a**) và dung môi THF (**Hình 3.2b**) không thể hiện bất cứ sự khác nhau nào về hình dạng phổ (spectral shape). Sự thay đổi về cường độ có thể được giải thích bằng sự khác nhau về cường độ phát huỳnh quang ở các bước sóng phát xạ chọn lọc (at the emission wavelengths chosen). Thực tế này có thể được xem như là một bằng chứng về tính chất đồng nhất của hợp chất nghiên cứu ở trạng thái cơ bản (This fact can be considered as evidence of the absence of heterogeneity of the studied compound in the electronic ground state).

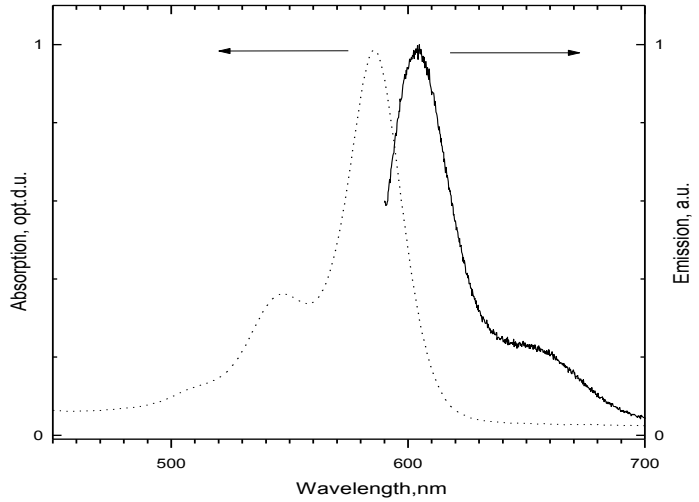


(a) (b)

Hình 3.2. Phổ kích thích phát huỳnh quang của BODIPY-porphyrin **2.16** trong toluene (a) và trong THF (b). T = 293 K

Trong hầu hết các tài liệu đã được công bố về BODIPY-porphyrin conjugate, phần BODIPY đóng vai trò như là đơn vị tiếp nhận ánh sáng (light-harvesting unit), nhằm mục đích bổ sung vùng ánh sáng xanh (the blue-green spectral region) và đây là vùng mà sự hấp thụ của porphyrin rất yếu.[8] Trong trường hợp đặc biệt của BODPY-porphyrin conjugate **2.16**, phổ hấp thụ của phần BODIPY gối lên (overlap) phổ hấp thụ của phần porphyrin. Vì vậy, sự hình thành hợp chất **2.16** làm cho độ hấp thụ trong vùng Q-band của porphyrin tăng lên hơn 5 lần.

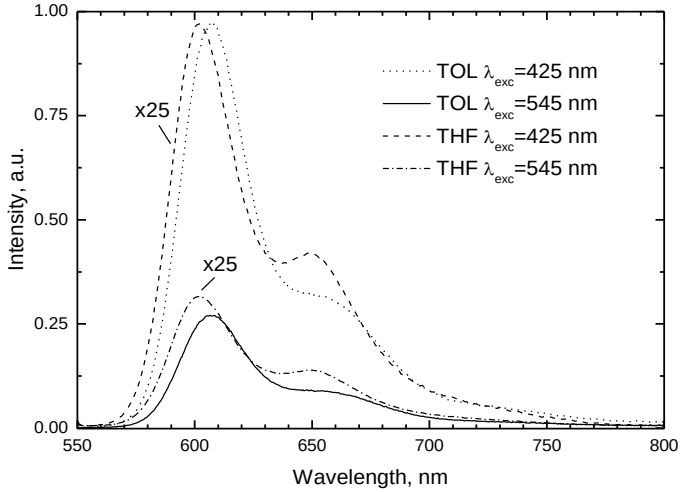
Do hai nhóm phenoxyl có kích thước lớn ở vị trí 4,6 của nhóm thế *meso*-pyrimidinyl trong hợp chất **2.6**, mặt phẳng phân tử (molecular plane) của *meso*-pyrimidinyl sẽ vuông góc (perpendicular) với mặt phẳng của phần BODIPY, vì vậy, không có sự liên hợp giữa phần *meso*-pyrimidinyl và phần BODIPY trong hợp chất **6**. Phổ hấp thụ của BODIPY **2.6** trong dung môi dichloromethane (DCM) có cực đại hấp thụ ở 487 nm và 513 nm, tương tự phổ hấp thụ của các hợp chất BODIPY đơn giản khác. Ngược lại, khi BODIPY **2.10** được hình thành nhờ sự thay thế một nguyên tử hydro ở vị trí số 3 bởi nhóm (4-triisopropylsilylethynyl)phenylethenyl, hệ liên hợp của BODIPY được kéo dài. Vì vậy, phổ hấp thụ của BODIPY **2.10** có sự chuyển dịch hướng hồng đáng kể so với phổ hấp thụ của BODIPY **2.6**, với hai cực đại hấp thụ ở 548 và 587 nm khi đo trong dung môi CH_2Cl_2 (DCM). Hợp chất **2.10** được deproton hóa để thu BODIPY **2.11** là một alkyne-1, phổ hấp thụ của hợp chất **2.11** cũng giữ những đặc trưng tương tự như phổ hấp thụ của hợp chất **2.10** với hai cực đại hấp thụ ở 546 và 586 nm (**Hình 3.3**).



Hình 3.3. Phổ hấp thụ và phổ kích thích phát huỳnh quang của BODIPY **2.11**

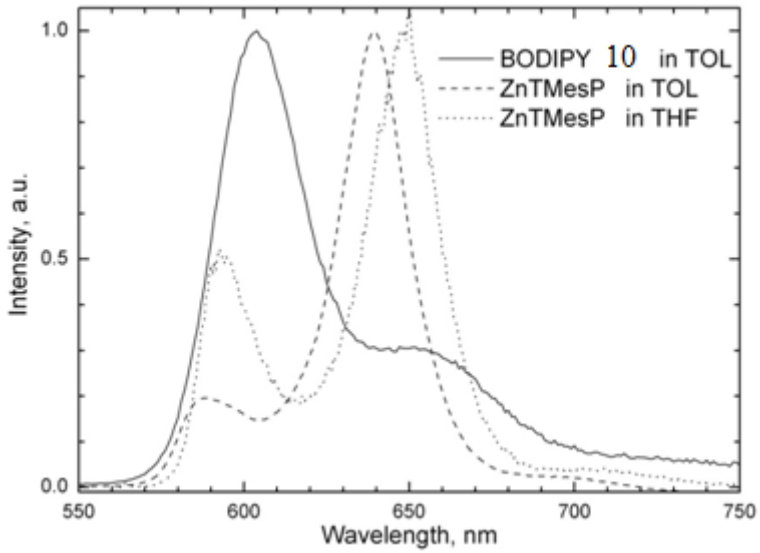
Khi alkyne-1 (**2.11**) và Zn(II)-porphyrin (**2.15**) được kết nối qua một cầu nối triazole (triazole linker) trong sản phẩm **2.16**, dựa vào phản ứng Click, hệ liên hợp của phần BODIPY vẫn giữ nguyên không đổi. Vì vậy, phần BODIPY của hợp chất **2.16** hấp thụ trong vùng quang phổ tương tự như hợp chất **2.10**.

Phổ phát huỳnh quang trạng thái không đổi (Steady-state fluorescence spectra)**.** Cả phần BODIPY và porphyrin trong hợp chất **2.16** đều sở hữu tính chất phát huỳnh quang. Vì vậy, cần phải giải thích tính chất phát quang của hợp chất **2.16** theo các bước sóng kích thích, khi phần porphyrin hoặc phần BODIPY được kích thích một cách chọn lọc ở các bước sóng thích hợp (**Hình 3.4**).



Hình 3.4. Phổ phát huỳnh quang trạng thái không đổi của BODIPY-porphyrin **2.16** trong dung môi toluene và THF khi kích thích chọn lọc phần porphyrin (425 nm) và BODIPY (545 nm).

Phổ phát huỳnh quang của BODIPY-porphyrin conjugate **2.16** khi kích thích chọn lọc vào Soret band của porphyrin ở 425 nm và kích thích vào vùng hấp thụ ở bước sóng ngắn của BODIPY ở 545 nm đều có cùng hình dạng trong cả hai dung môi, toluene và THF. Hình dạng của các phổ tương đương với hình dạng phổ của BODIPY **2.10** và khác biệt rõ rệt so với phổ phát huỳnh quang trạng thái không đổi (steady-state fluorescence spectrum) của ZnTMesT (**Hình 3.5**). Trong cả hai trường hợp, sự phát huỳnh quanh của hợp chất **2.16** đều xuất phát từ phần BODIPY và không phụ thuộc vào phần bị kích thích là BODIPY hay porphyrin. Như vậy, sự phát huỳnh quang của BODIPY-porphyrin **2.16** là duy nhất và không phụ thuộc vào bước sóng kích thích. Khi phần BODIPY trong hợp chất **2.16** được kích thích ở 545 nm, sự phát xạ xảy ra trực tiếp từ trạng thái S_1 của BODIPY (the emission occurs directly from the S_1 state of BODIPY after the fast radiationless internal conversion from the higher vibronic sublevels of the S_1 state). Khi kích thích chọn lọc phần porphyrin trong hợp chất **2.16** ở bước sóng 425 nm sẽ xảy ra sự chuyển dịch năng lượng từ trạng thái kích thích của porphyrin sang trạng thái cơ bản của BODIPY, vì vậy, trạng thái kích thích S_1 của porphyrin sẽ được thiết lập (the energy transfer from the excited state of the porphyrin to the ground state of the BODIPY. As a result of such energy transfer, the fluorescent S_1 state of the BODIPY is populated).



Hình 3.5. Phổ phát huỳnh quang trạng thái không đổi của BODIPY **2.10** trong toluene, phổ của ZnTMesP trong toluen và THF. Bước sóng kích thích 425 nm.

Sự chuyển dịch năng lượng và tích phân xen phủ Förster (Energy transfer and Förster overlap integrals)

Hiệu suất của sự chuyển dịch năng lượng từ porphyrin sang BODIPY được cho là như nhau trong hai dung môi toluene và THF. Giả thuyết này được suy luận từ kết quả thực nghiệm: cường độ phát huỳnh quang có tỉ lệ tương đương nhau khi kích thích ở hai bước sóng 425 và 545 nm ($(I_{425}/I_{545})_{TOL}$ ~ $(I_{425}/I_{545})_{THF}$). Dựa vào sự xen phủ mạnh (strong overlap) trong phổ hấp thụ (**Hình 3.1**) và hình dạng các phổ phát huỳnh quang (Hình 3**.4**), chúng ta có thể đưa ra giả thuyết rằng sự chuyển dịch năng lượng cộng hưởng Förster (Förster resonance energy transfer) xảy ra với hợp chất **2.16**.

Cường độ phát xạ của hợp chất **2.16** trong dung môi THF nhỏ hơn đáng kể so với cường độ phát huỳnh quang trong dung môi toluene (**Hình 3.4**). Điểm đặc trưng này cho thấy rằng sự giảm cường độ phát huỳnh quang của phần BODIPY xảy ra trong dung môi THF. Lí do phù hợp nhất của việc giảm cường độ phát huỳnh quang này là sự chuyển dịch năng lượng một cách đáng kể (efficient energy transfer) từ trạng thái kích thích của phần BODIPY (the excited BODIPY moiety) sang trạng thái cơ bản của phần porphyrin (the ground state of the porphyrin moiety) trong hợp chất **2.16**.

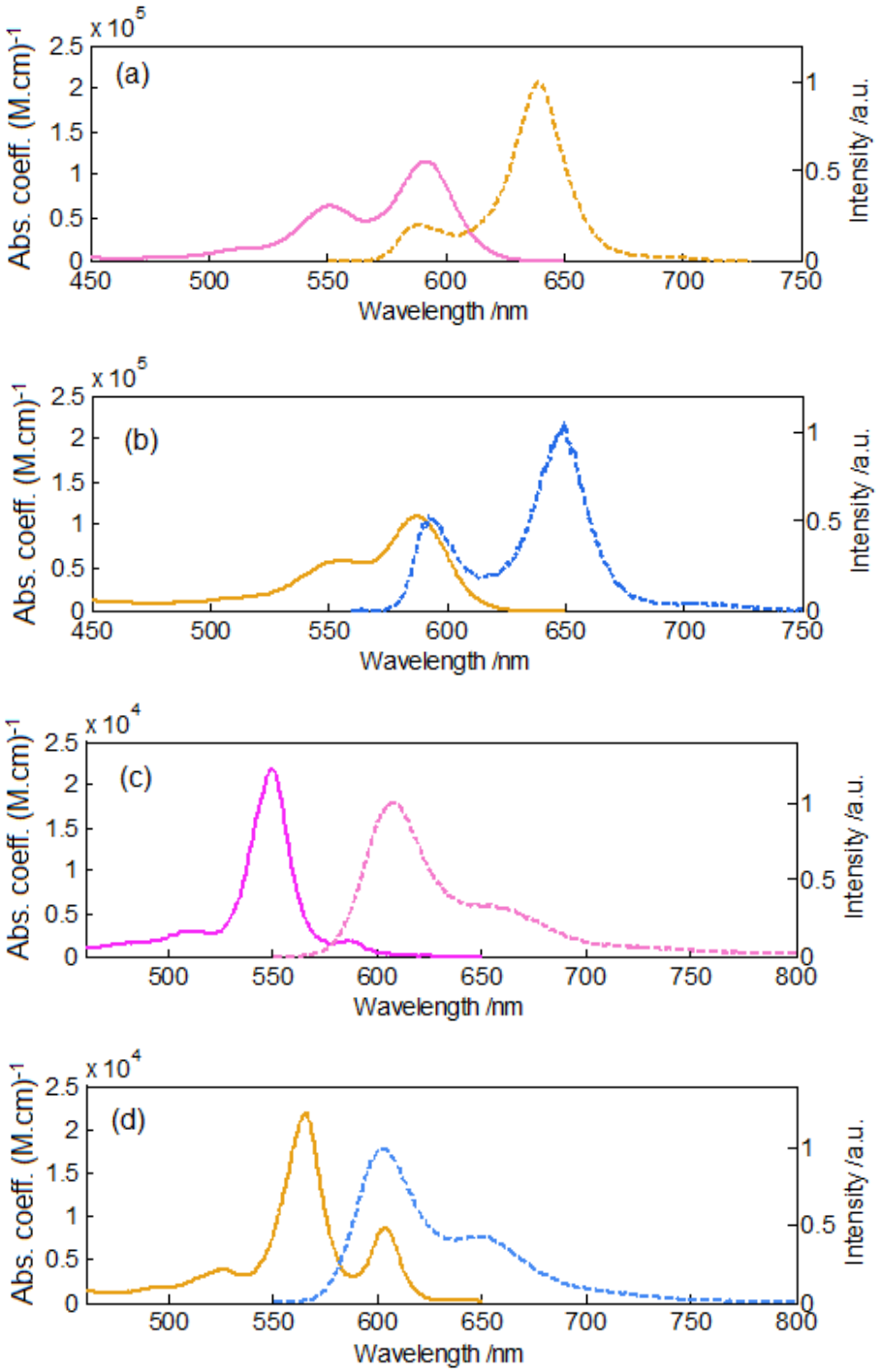
Nhân tố duy nhất cần được xem xét để đánh giá sự khác nhau về hiệu suất của sự chuyển dịch năng lượng là sự xen phủ (overlap) giữa phổ phát xạ của phần cho năng lượng (emission spectrum of the donor) và phổ hấp thụ của phần nhận năng lượng (absorption spectrum of the acceptor), đây cũng là yêu cầu quan trọng nhất của sự chuyển dịch năng lượng cộng hưởng Förster (Förster resonance energy transfer).[9,10] Sự xen phủ trong phổ (spectral overlap) của tất cả các trường hợp nghiên cứu được minh họa trong **Hình 3.6**. Chúng ta thấy rằng sự xen phủ khác không xảy ra cho cả hai hướng chuyển dịch năng lượng trong cả hai loại dung môi, toluene và THF. Các giá trị tích phân xen phủ Förster *J* tương ứng (**Bảng 4.1**) được tính theo **Phương trình 1**.[11]

$$J = \frac{\int F_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda}{\int F_D(\lambda)d\lambda}, (1)$$

$F_D(\lambda)$ là phổ phát huỳnh quang của chất cho (the donor fluorescence spectrum), $\varepsilon_A(\lambda)$ là phổ hấp thụ của chất nhận (the acceptor absorption spectrum). Theo lí thuyết của Förster, tốc độ chuyển dịch năng lương k_{ET} tỉ lệ thuận với giá trị tích phân xen phủ *J* (**Phương trình 2**).

$$k_{ET} = \frac{8.8\times10^{-25}\kappa^2 k_f}{n^4 r^6} \times J, (2)$$

κ^2 là hệ số định hướng (an orientation factor), hình thành tự sự định hướng tương đối của phần cho và phần nhận năng lượng (the relative orientation of donor and acceptor), *r* là khoảng cách giữa phần cho và phần nhận năng lượng (*r* is the center to center distance between donor and acceptor), n là chỉ số khúc xạ của dung môi (n is a solvent refractive index), và k_f là hằng số tốc độ phát xạ của chất cho khi không có mặt của chất nhận (k_f is the donor emission rate constant measured in the absence of acceptor). Giá trị hệ số định hướng κ^2 và khoảng cách *r* thay đổi không đáng kể trong hai loại dung môi. Hằng số tốc độ k_f cũng thay đổi không đáng kể, tỉ lệ hệ số khúc xạ của hai loại dung môi là $n^4_{TOL}/n^4_{THF} = 1.28$. Vì vậy, tích phân xen phủ Förster J là thông số quan trọng nhất ảnh hưởng đến tốc độ chuyển dịch năng lượng giữa phần porphyrin và phần BODIPY trong hợp chất **2.16**.



Hình 3.6. Sự xen phủ giữa: (a) phổ hấp thụ của BODIPY (đường liền) và phổ phát huỳnh quang của ZnTMesP (đường không liền) trong toluene; (b) phổ hấp thụ của BODIPY(đường liền) và phổ phát huỳnh quang của ZnTMesP (đường không liền) trong dung môi THF; (c) Phổ hấp thụ của ZnTMesP (đường liền) và phổ phát huỳnh quang của BODIPY (đường không liền nhau) trong toluene; (d) Phổ hấp thụ của ZnTMesP (đường liền) và phổ phát huỳnh quang của BODIPY (đường không liền nhau) trong THF

Bảng 3.1. Tích phân xen phủ Förster của BODIPY-conjugate **2.16**

Donor	Acceptor	Solvent	J, 10^{-15} $M^{-1}.cm^3$
ZnTMesP	BODIPY	Toluene	208
ZnTMesP	BODIPY	THF	245
BODIPY	ZnTMesP	Toluene	4.46
BODIPY	ZnTMesP	THF	37.5

Phân tích dữ liệu **Bảng 3.1** ủng hộ cho giả thuyết ở trên, giả thuyết dựa vào sự phân tích hình dạng và cường độ của các phổ phát huỳnh quang (**Hình 3.4**). Như vậy, tích phân xen phủ Förster J (the Förster overlap integrals J) của hợp chất **2.16** trong hai dung môi là rất gần nhau cho chiều chuyển dịch năng lượng từ porphyrin sang BODIPY (J_{THF}/J_{TOL} = 1.18). Tốc độ chuyển dịch năng lượng (The rate of the energy transfer) từ porphyrin sang BODIPY cao hơn so với chiều chuyển dịch ngược lại. Tích phân xen phủ Förster J cho chiều chuyển dịch năng lượng từ BODIPY sang porphyrin thấp hơn và phụ thuộc vào dung môi. Giá trị J = $3.75.10^{-14}$ $M^{-1}.cm^3$ đã được xác định cho dung dịch với dung môi THF, trong khi đó giá trị J = $4.46.10^{-15}$ $M^{-1}.cm^3$ với dung môi là toluene. Tỉ số của các giá trị tích phân xen phủ Förster trong hai dung môi là J_{THF}/J_{TOL} = 8.4. Như vậy, sự chuyển dịch năng lượng từ BODIPY sang porphyrin trong dung môi THF có tốc độ cao hơn so với dung môi toluene. Kết luận này phù hợp với (to be in line with) sự suy giảm cường độ phát huỳnh quang của BODIPY trong hợp chất **2.16** với dung môi THF.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Hiệu suất phản ứng điều chế BODIPY **2.5** tăng lên đến 50% khi áp dụng phương pháp mới điều chế dipyrromethane **2.3** trong dung môi nước.

Việc kéo dài hệ liên hợp của BODIPY **2.6** ở vị trí số 3 được dựa trên phản ứng cộng nucleophile thuận nghịch Michael để thu được anion nitronate của 4-triisopropylsilylethynyl-*β*-nitrostyrene (**2.9**), sau đó phản ứng thế nucleophile của nguyên tử hydro ở vị trí số 3 của hợp chất **2.6** với anion nitronate này sẽ tạo sản phẩm styryl hóa (styrylated product) **2.10**. Hiệu suất của phản ứng có thể tăng lên đến 56% khi phản ứng được tiến hành ở 0^oC.

BODIPY **2.11** được kết nối với porphyrin thông qua phản ứng Click để thu được BODIPY-porphyrin conjugate **2.16** với hiệu suất 86%. Nhóm triazole (triazole group) xuất hiện trong sản phẩm **2.16** được thể hiện bởi peak ở 5.9 ppm tương ứng với 2 proton nhóm CH_2.

Hợp chất **2.16** có phổ hấp thụ gồm các dải hấp thụ (band) thuộc cả phần BODIPY và phần porphyrin. Trong vùng nhìn thấy của phổ hấp thụ có một sự xen phủ mạnh (a strong spectral overlap) giữa phần Q-band của porphyrin và BODIPY. Phổ phát huỳnh quang của hợp chất **2.16** bắt nguồn từ phần BODIPY và không phụ thuộc vào bước sóng kích thích. Tích phân xen phủ Förster đã chỉ ra rằng có sự chuyển dịch năng lượng mạnh từ porphyrin sang BODIPY trong hợp chất **2.16** và, vì vậy, sự phát huỳnh quang của phần porphyrin bị mất đi. Sự chuyển dịch năng lượng từ BODIPY sang porphyrin cũng xảy ra trong hợp chất **2.16** nhưng với hằng số tốc độ nhỏ hơn. Hiệu suất của quá trình chuyển dịch năng lượng từ BODIPY sang porphyrin phụ thuộc vào dung môi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] (a) V. Leen, F. Schevenels, J. Cui, C. Xu, W. Yang, X. Tang, W. Liu, W. Qin, W. M. De Borggraeve, N. Boens and W. Dehaen, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5920-5926; (b) W. Maes, D. B. Amabilino and W. Dehaen, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3937-3943.

[2] (a) T. Rohand, E. Dolusic, T. H. Ngo, W. Maes and W. Dehaen, *Arkivoc* **2007**, 307-324; (b) T. H. Ngo, F. Nastasi, F. Puntoriero, S. Campagna, W. Dehaen and W. Maes, *J. Org. Chem*. **2010**, *75*, 2127-2130.

[3] J.-F. Nierengarten, S. Zhang, A. Gegout and M. Urbani, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7550-7557.

[4] C. B. Gairaud and G. R. Lappin, *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1-3.

[5] J.-M. Barbe, G. Canard, S. Brandes and R. Guilard, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *21*, 4601-4611.

[6] W. Maes, T. H. Ngo, G. Rong, A. S. Starukhin, M. M. Kruk and W. Dehaen, *Eur. J. Org. Chem*. **2010**, *13*, 2576-2586.

[7] PhD thesis Volker Leen, KU Leuven, **2010**.

[8] (a) F. D'Souza, P. M. Smith, M. E. Zandler, A. L. McCarty, M. Itou, Y. Araki and O. Ito, *J. Am. Chem. Soc*. **2004**, *126*, 7898-7907; (b) E. Maligaspe, T. Kumpulainen, N. K. Subbaiyan, M. E. Zandler, H. Lemmetyinen, N. V. Tkachenko and F. D'Souza, *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2010**, *12*, 7434-7444; (c) T. K. Khan and M. Ravikanth, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 5816-5824; (d) F. Li, S. I. Yang, Y. Ciringh, J. Seth, C. H. Martin, D. L. Singh, D. Kim, R. R. Birge, D. F. Bocian, D. Holten and J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10001-10017; (e) (a) T. Lazarides, G. Charalambidis, A. Vuillamy, M. Reglier, E. Klontzas, G. Froudakis, S. Kuhri, D. M. Guldi and A. G. Coutsolelos, *Inorg. Chem*. **2011**, *50*, 8926-8936; (f) M. J. Leonardi, M. R. Topka and P. H. Dinolfo, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13114-13122.

[9] J. R. Lakowicz in: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, LLC, New York, **2006**.

[10] T. Förster, *Ann Phys*. **1948**, *2*, 55-75.

[11] UV-Vis-IR Spectral Software, http://www.fluortools.com