

УДК 541.49:546.65:535.37

Спектрально-люминесцентные свойства комплексов лантанидов(III) с порфиринами и корролами различного строения

Н. Н. Семенишин, С. С. Смола, Н. П. Ефрюшина, Н. В. Русакова

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины
Люстдорфская дорога, 86, Одесса 65080, Украина. E-mail: lanthachem@ukr.net

Рассмотрено влияние строения макроциклического лиганда и природы лантанида на спектрально-люминесцентные свойства комплексов Nd(III), Yb(III) и Lu(III) с замещенными порфиринами и корролами. Обнаружено, что изученным комплексам присущи как 4f-излучение лантанидов, так и флуоресценция лиганда, несмотря на присутствие в их составе парамагнитных ионов.

Ключевые слова: порфирины, корролы, лантаниды, люминесценция, перенос энергии.

Порфирины и корролы являются одними из наиболее распространенных представителей тетрапиррольных макроциклов, в том числе природного происхождения [1]. Эти соединения проявили себя как эффективные катализаторы окисления и восстановления, основа для сенсоров угарного газа, ионоселективных электродов, сенсibilизированных красителем солнечных батарей, а также в медицине в качестве люминесцентных маркеров [2, 3]. В настоящей работе рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства модифицированных порфиринов и корролов (рис. 1) и их комплексов с Nd(III), Yb(III) и Lu(III). Все соединения получены согласно [4, 5].

Спектры поглощения в УФ- и видимой областях регистрировали при помощи спектрофотометров «Specord UV/VIS» и «Lambda 9 UV/VIS/NIR» («Perkin-Elmer»). Спектры люминесценции получали на спектрометре СДЛ-2 (источник возбуждения ксеноновая лампа ДКсШ-150) и на спектрофлуориметре «Fluorolog FL 3-22» (безозоновая ксеноновая лампа, 450 Вт), оборудованном для измерений как при комнатной температуре, так и при 77 К с использованием ФЭУ R928P («Hamamatsu», Япония) для видимой области и фотоспротивления InGaAs (DSS-IGA020L, «Electro-Optical Systems, Inc.», США), охлаждаемого при помощи жидкого азота, для ИК-области. Спектры возбуждения и люминесценции были скорректированы с учетом распределения излучения ксеноновой лампы и чувствительности ФЭУ. Величины энергий синглетных (E_{S_1})

и триплетных уровней (E_T) лигандов и комплексов определяли по спектрам флуоресценции и фосфоресценции, зарегистрированным при 77 К с применением различной временной задержки после прекращения импульса возбуждения. Интегральную интенсивность люминесценции измеряли, исходя из площади под контуром полосы. Кривые затухания молекулярной флуоресценции (МФ) получены методом скоррелированного по времени счета единичных фотонов на спектрофлуориметре «Fluorolog FL 3-22», адаптированном для проведения времяразрешенных экспериментов (источник возбуждения импульсный диод «NanoLED-370», «Horiba Jobin Yvon», $\lambda_{\text{возб}} = 370 \pm 10$ нм, частота импульсов 10 кГц — 1 МГц, ширина импульса 1,3 нс, детектор ФЭУ R928P («Hamamatsu», Япония) в режиме счета единичных фотонов). Измерения кинетики фосфоресценции проводили при использовании фосфориметра FL-1040 («Horiba Jobin Yvon»), оборудованного импульсной ксеноновой лампой (частота импульсов 0,05—25 Гц, ширина импульса 3 мкс, ширина малоинтенсивного «хвоста» 30 мкс). Анализ кривых затухания МФ и фосфоресценции проводили с использованием специального пакета программ прибора.

Спектры поглощения порфиринов и корролов являются характеристическими и состоят из интенсивной полосы Core (наиболее интенсивная полоса в спектрах поглощения порфиринов и корролов, всегда расположена в ближней УФ-области спектра) в области 400—420 нм и четырех Q-полос (полосы средней интенсивности в спектрах поглощения пор-

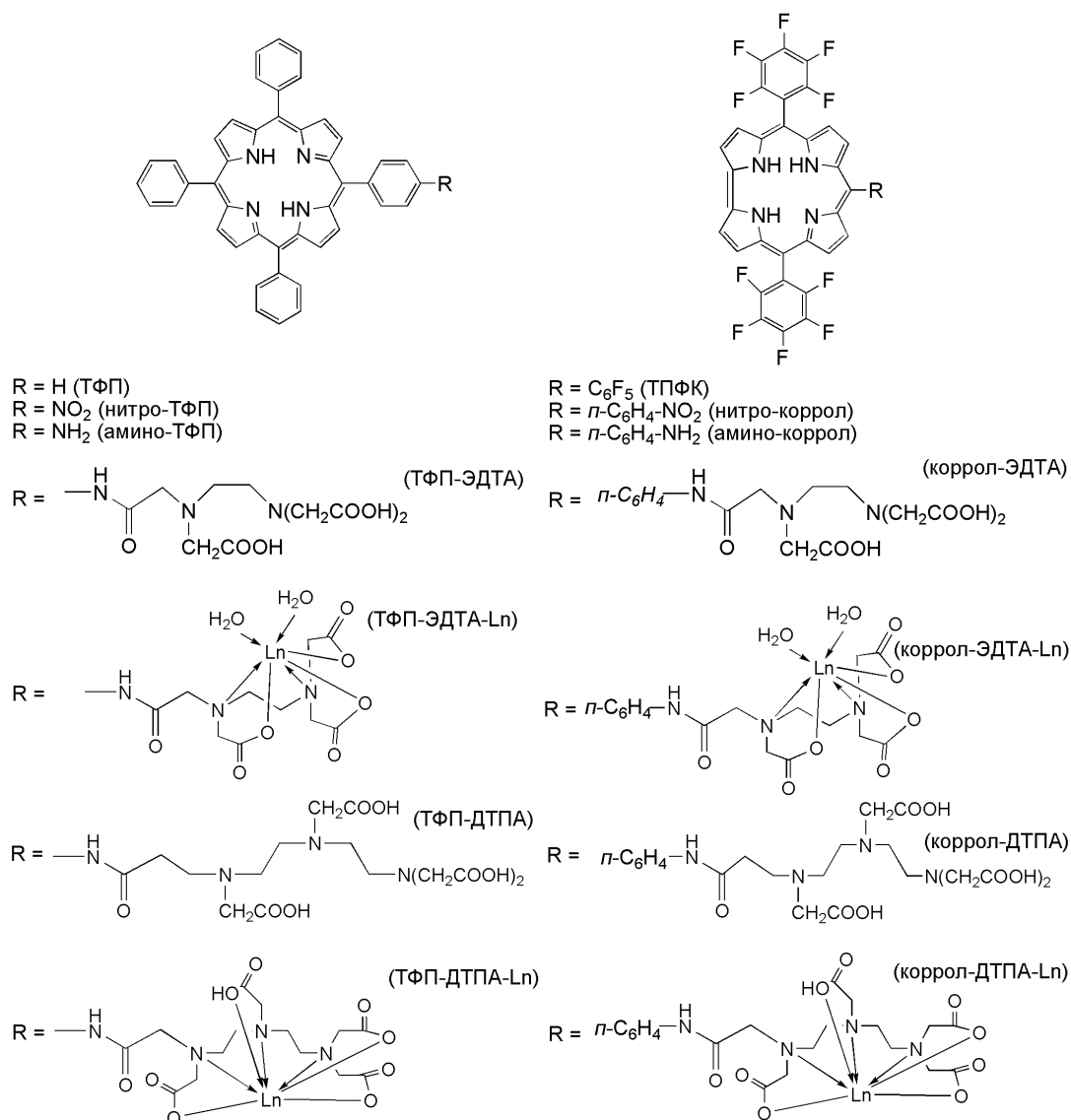


Рис. 1. Схематичные формулы исследованных порфиринов, корролов и их комплексов с Ln(III) (Nd, Yb, Lu).

фиринов и корролов, всегда расположены в видимой области спектра) в области 500—600 нм для порфиринов и двух Q -полос в той же области для корролов (рис. 2). Количество полос, положение их максимумов и молярные коэффициенты поглощения не изменяются при комплексообразовании ионов $4f$ -металлов с периферийными заместителями молекулы, что объясняется существенным удалением иона металла от хромофора. В отличие от порфиринов, модификация *para*-аминофенилпроизводного коррола фрагментами аминополикарбоновых кислот (АПК) приводит к ощутимому гипсохромному сдвигу полосы $Soret$ (табл. 1). Остальные полосы остаются при этом без изменений. Введение ионов $4f$ -металлов на периферию дитопного коррола

аналогично порфиринам не приводит к изменению спектров поглощения.

Все исследованные соединения характеризуются интенсивной молекулярной флуоресценцией в области 600—800 нм. Ввиду быстрой релаксации триплетных (T) уровней фосфоресценция корролов не наблюдается (впервые фосфоресценция была открыта для комплексов корролов с германием [6]). У порфиринов МФ проявляется в виде двух Q -полос: (0-0) в области 650—705 нм и (0-1) при 715—765 нм. Спектры флуоресценции *мезо*-аминопроизводных коррола аналогично его АПК-производным незначительно отличаются от спектра ТФП. Вместе с тем обнаружено, что модификация порфиринов введением арильных заместителей приводит к суще-

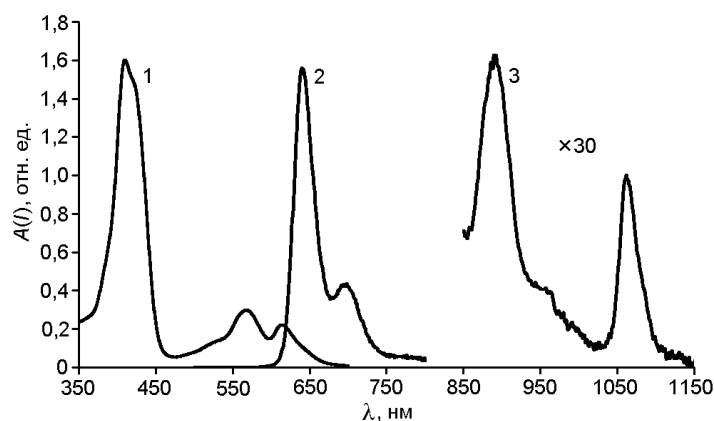


Рис. 2. Спектры поглощения (1), молекулярной (2) и 4f-люминесценции (3) иона Nd(III) в комплексе коррол — ЭДТА — Nd.

ственным изменениям T_1 -состояний, не влияя на параметры синглетных уровней лигандов. Замещение порфирина в мезо-положениях фрагментами АПК аналогично спектрам поглощения (табл. 2) приводит к незначительному батохромному сдвигу ($30\text{—}70\text{ см}^{-1}$), сопровождаемому уменьшением интенсивности $Q(0-0)$ -полос по отношению к соответствующим вибранным $Q(0-1)$ -полосам, и практически не влияет на положение уровня возбужденного синглетного состояния ($E_{S_1} = 15270\text{—}15310\text{ см}^{-1}$). Сравнивая спектры порфиринов (табл. 1 и 2), можно видеть, что стоксов сдвиг несколько увеличивается при переходе от ТФП (рис. 1) к модифицированным лигандам и составляет $110\text{—}140\text{ см}^{-1}$, что является характерным для порфиринов с несимметричным мезо-замещением ароматическими фрагментами.

Принципиально иная ситуация наблюдается для T_1 -состояний исследуемых порфиринов. В отличие от спектров флуоресценции, спектры фосфоресценции испытывают более существенные изменения. Введение фрагментов АПК приводит к гипсохромному сдвигу полос 0-0 фосфоресценции на $450\text{—}570\text{ см}^{-1}$. Время жизни МФ (τ_s) заметно снижается при последовательной модификации исходного ТФП. Введение ионов Yb(III) и Nd(III) уменьшает значение τ_s заметнее иона Lu(III), что связано с парамагнитными свойствами ионов Yb(III) и Nd(III). Величина времени жизни фосфоресценции (τ_p) реагирует на модификацию порфирина иначе: введение аминогруппы, ковалентное связывание с фрагментами АПК и комплексообразование с ионами лантанидов приводят к существенному росту величины τ_p .

Известно, что синглетные (S) уровни корролов находятся выше, чем у порфиринов, что может являться следствием пониженной симметрии макрокольца коррола [7]. Кроме того, повышение энергии S -уровней приводит к снижению квантового выхода люминесценции корролов за счет дополнительных

каналов диссипации энергии возбуждения. Величина времени жизни флуоресценции корролов ниже, чем для соответствующих порфиринов (табл. 2), что связано с большим числом атомов фтора, которые ускоряют интеркомбинационную конверсию, приводящую к меньшей стабильности нижнего синглетного уровня S_1 . С другой стороны, отсутствие атомов фтора в корролах нежелательно, поскольку при этом существенно снижается их фото- и термостабильность [8].

T -уровни исследуемых порфиринов (табл. 2) позволяют рассматривать их как эффективные сенсибилизаторы люминесценции ионов лантанидов, излучающих в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра, таких как Yb(III) и Nd(III). Известно, что их резонансные уровни составляют 10200 и 11500 см^{-1} соответственно, что позволяет этим катионам служить акцепторами энергии с более высоко лежащих донорных T -уровней лигандов. Энергию T -уровней корролов определить невозможно из-за отсутствия у них фосфоресценции [7]. Однако известны значения этих уровней для комплексов германия [6], золота [9], родия [10] и иридия [11], величины которых свидетельствуют о возможности переноса энергии возбуждения на 4f-подуровни лантанидов.

Сенсибилизация порфириновым макроциклом 4f-люминесценции (под этим термином понимается люминесценция ионов 4f-металлов) Yb(III) и Nd(III), координированных фрагментом АПК, подтверждается совпадением спектров поглощения комплексов со спектрами возбуждения 4f-люминесценции. Особенностью полученных комплексов Yb(III) является еще и то, что, кроме 4f-люминесценции, наблюдается МФ порфириновой матрицы (рис. 2).

Эффективность 4f-люминесценции ионов Yb(III) и Nd(III), координированных периферическими заместителями, существенно ниже, чем для порфиринов этих металлов, что можно объяснить

Таблица 1

Данные спектров поглощения исследованных тетрапирролов (λ , нм ($\lg \varepsilon$))*

Соединение	Полоса Core	Q-полосы			
		IV	III	II	I
ТФП	417 (5,10)	514 (3,70)	548 (3,30)	590 (3,10)	649 (3,10)
Амино-ТФП	419 (5,28)	517 (4,08)	558 (3,99)	592 (3,72)	652 (3,71)
ТФП—ЭДТА	419 (5,57)	514 (4,36)	551 (4,15)	593 (3,93)	648 (3,93)
ТФП—ДТПА	418 (5,60)	515 (4,30)	552 (4,11)	591 (3,91)	650 (3,91)
ТФП — ЭДТА — Yb	419 (5,56)	515 (4,36)	550 (4,16)	591 (4,05)	648 (4,03)
ТФП — ЭДТА — Nd	419 (5,46)	515 (4,31)	550 (4,17)	591 (4,08)	648 (4,05)
ТФП — ЭДТА — Lu	419 (5,49)	515 (4,32)	550 (4,11)	591 (4,05)	648 (4,02)
ТФП — ДТПА — Yb	418 (5,53)	514 (4,37)	551 (4,19)	592 (4,03)	647 (4,04)
ТФП — ДТПА — Nd	418 (5,54)	514 (4,32)	551 (4,17)	592 (4,04)	647 (4,01)
ТФП — ДТПА — Lu	418 (5,53)	514 (4,35)	551 (4,19)	592 (4,03)	647 (4,04)
ТПФК	408 (5,08)	—	—	565 (4,25)	605 (4,02)
Нитро-коррол	412 (5,08)	—	—	568 (4,38)	615 (4,26)
Амино-коррол	415 (5,08)	—	—	568 (4,38)	615 (4,26)
Коррол — ЭДТА — Ln	410 (5,08)	—	—	568 (4,38)	615 (4,26)
Коррол — ДТПА — Ln	410 (5,05)	—	—	568 (4,36)	615 (4,23)

* Растворы порфиринов в ДМФА, королюлов в метаноле.

отсутствием связи между хромофором-донором и ионом-излучателем. С другой стороны, подобные лантанид-порфириновые системы более стабильны, что важно для применения их на практике. Например, $\lg K_{\text{уст}}(\text{Lu-ЭДТА}) = 19,80$ [12], в то время как порфирилаты лантанидов являются менее стабильными системами.

Эффективность эмиссии ионов Nd(III) в комплексах с порфиринами ниже, чем для ионов Yb(III) в изоструктурных комплексах. Для ионов Yb(III) люминесценция характеризуется более высоким квантовым выходом в ДТПА-производном, что может быть связано с большим насыщением координационного узла октадентатным ДТПА. В комплексе с гексадентатным ЭДТА присутствуют молекулы растворителя, следствием чего является диссипация энергии из-за перекрывания полос $f-f$ -переходов с колебательными обертонами ОН-связей.

Сенсибилизация 4f-люминесценции производными ТПФК подтверждается полным совпадением спектров поглощения и возбуждения. Однако спектральные характеристики этих соединений существенно отличаются от комплексов с порфиринами [13]. Так, квантовые выходы люминесценции

(табл. 2) ионов Nd(III) на порядок выше, чем ионов Yb(III), для всего ряда изученных соединений. Для комплекса коррол — ЭДТА — Yb люминесцентный сигнал настолько слаб, что точный расчет величины Φ_{Yb} затруднен. Для комплекса коррол — ДТПА — Yb, в отличие от ЭДТА-производного, удалось зафиксировать относительно интенсивный сигнал 4f-люминесценции. Обнаружено, что в метанольном растворе комплексы коррол — ЭДТА — Ln содержат дополнительные молекулы воды, а в спектре MALDI (масс-спектр, полученный с помощью метода матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации) [5] комплексов зафиксированы пики соответствующих моно- и бис-аквакомплексов (рис. 1). Вместе с тем в комплексах ДТПА-производных структуры, содержащие воду, не выявлены. Очевидно, этот фактор обуславливает более эффективную эмиссию иона Yb(III) в комплексе коррол — ДТПА — Yb.

Сравнение эффективности люминесценции ионов Nd(III) в комплексах порфиринов и королюлов показывает, что для последних величина Φ_{Nd} выше примерно на порядок. Согласно полученным резуль-

Таблица 2

Данные спектров испускания исследованных порфиринов и корролов

Соединение	E_{S_1} , см ⁻¹	φ_F^a	τ_{S_1} , нс ^b	λ_p , нм	E_{T_1} , см ⁻¹	τ_p , мс ^b	$\varphi_{Nd} \cdot 10^{4a}$	$\varphi_{Yb} \cdot 10^3 a$
ТФП	15340	0,12	10,4	859	11640	5,1	2,4 [4] ^г	4,8 [4] ^д
Амино-ТФП	15310	0,11	9,8	862	11600	6,3	—	—
ТФП — ЭДТА	15290	0,11	9,56	829	12060	12,8	—	—
ТФП — ДТПА	15270	0,11	9,94	822	12170	13,5	—	—
ТФП — ЭДТА — Yb	15290	0,11	8,82	828	12070	12,9	—	1,1
ТФП — ЭДТА — Nd	15290	0,11	8,98	830	12050	12,6	2	—
ТФП — ЭДТА — Lu	15290	0,11	9,55	830	12050	12,4	—	—
ТФП — ДТПА — Yb	15270	0,11	9,01	823	12150	13,1	—	1,5
ТФП — ДТПА — Nd	15270	0,11	9,04	820	12200	12,8	2	—
ТФП — ДТПА — Lu	15290	0,11	9,79	821	12180	12,7	—	—
ТПФК	15850	0,17	4,29	—	—	—	—	—
Амино-коррол	15380	0,084	3,47	—	—	—	—	—
Коррол — ЭДТА	15580	0,077	3,72	—	—	—	—	—
Коррол — ДТПА	15580	0,083	3,46	—	—	—	—	—
Коррол — ЭДТА — Yb	15670	0,097	3,21	—	—	—	—	—
Коррол — ЭДТА — Nd	15650	0,076	3,43	—	—	—	27,9	—
Коррол — ДТПА — Yb	15630	0,094	3,57	—	—	—	—	0,27
Коррол — ДТПА — Nd	15650	0,082	3,34	—	—	—	14,4	—

Примечания. Растворы в ДМФА с концентрацией $C = 10^{-5}$ М; ^a $\pm 10\%$; ^b $\pm 0,06$ нс; ^в 77 К, $\pm 0,1$ мс; ^г Nd-ТФП(Асас); ^д Yb-ТФП(Асас); Асас — ацетилацетонат.

татам, переход $T_1 \rightarrow {}^4F_{3/2}$ не является единственным каналом сенсбилизации ионов Nd(III): реализуется также альтернативный путь переноса энергии возбуждения непосредственно с S_1 -уровня коррола к иону лантанида ($S_1 \rightarrow {}^4F_{3/2}$). Такой механизм реализуем за счет эффективного перекрытия переходов $0 \rightarrow 0$ и $0 \rightarrow 1$ МФ коррола с $f-f$ -переходами иона Nd(III). Время жизни МФ дитопных корролов не изменяется при введении на периферию комплекса парамагнитных ионов лантанидов (табл. 2), что связано с удаленностью от излучающего иона хромофора. При таких условиях динамическое гашение люминесценции предположительно имеет существенное влияние, в отличие от статического. Как результат слабого воздействия ионов лантанидов на процессы внутренней конверсии хромофора коррола, лантанид-корролы, кроме дополнительной $4f$ -эмиссии, сохраняют высокую интенсивность и кинетические параметры флуоресценции.

Таким образом, лантанидсодержащие комплексы корролов способны проявлять $4f$ -люминесценцию ионов лантанидов, однако предложенный механизм

переноса энергии возбуждения в этих системах существенно отличается от других тетрапиррольных соединений. Для корролов не характерна длительная эмиссия, что связано с быстрой релаксацией триплетных уровней, которая при определенных условиях не мешает этим макроциклам сенсбилизировать ИК-люминесценцию лантанидов. Большинство модифицированных тетрапиррольных соединений с ионами лантанидов способны к эффективному излучению одновременно в видимой и ближней ИК-областях спектра. Благодаря этому уникальному свойству исследованные соединения могут быть потенциальными основами для эффективных люминесцентных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной академии наук Украины (проект № 0114U001963). Авторы выражают благодарность руководителю проекта Г. Л. Камалову за поддержку и помощь при проведении исследований и подготовке статьи.

Литература

1. *Shelaev I. V., Gostev F. E., Nadtochenko V. A. et al. // Photosynth Res. — 2008. — 98. — P. 95.*
2. *Grodkowski J., Neta P., Fujita E. et al. // J. Phys. Chem. A. — 2002. — 106. — P. 4772.*
3. *Walker D., Chappel Sh., Mahammed A. et al. // J. Porphyrins and Phthalocyanines. — 2006. — 10. — P. 1259.*
4. *Korovin Yu., Rusakova N., Semenishyn N. // Ibid. — 2010. — 14. — P. 166.*
5. *Semenishyn N., Gross Z. // Dalton Trans. — 2013. — 42. — P. 3775.*
6. *Nardis S., Mandoj F., Paolesse R. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2007. — 16. — P. 2345.*
7. *Ventura B., Esposti A. D., Koszarna B. et al. // New J. Chem. — 2005. — 29. — P. 1559.*
8. *Geier G. R., Chick J. F. B., Callinan J. B. et al. // J. Org. Chem. — 2004. — 69. — P. 4159.*
9. *Rabinovich E., Goldberg I., Gross Z. // Chem. — Eur. J. — 2011. — 17. — P. 12294.*
10. *Tanabe M., Matsuoka H., Ohba Y. et al. // J. Phys. Chem. A. — 2012. — 116. — P. 9662.*
11. *Palmer J. H., Durrell A. C., Gross Z. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2010. — 132. — P. 9230.*
12. *Темкина В. Я., Дятлова Н. М., Колпакова И. Д. Комплексоны. — М.: Химия, 1970.*
13. *Wolbers M. P. O., Van Veggel F. C. J. M., Snellink-Ruel B. H. M. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1998. — 10. — P. 2141.*

Поступила в редакцию 15 июля 2015 г.

Спектрально-люминесцентні властивості комплексів лантанідів(III) з порфіринами та королами різної будови

М. М. Семенишин, С. С. Смола, Н. П. Ефрюшина, Н. В. Русакова

Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України
Люстдорфська дорога, 86, Одеса 65080, Україна. E-mail: lanthachem@ukr.net

Розглянуто вплив будови макроциклічного ліганда та природи лантаніду на спектрально-люминесцентні властивості комплексів Nd(III), Yb(III) і Lu(III) з заміченими порфіринами та королами. Виявлено, що вивченим комплексам притаманні як 4f-випромінювання лантанідів, так і флуоресценція ліганда, незважаючи на присутність у їх складі парамагнітних іонів.

Ключові слова: порфірини, короли, лантаніди, люмінесценція, перенос енергії.

Spectral and Luminescent Properties of Lanthanide(III) Complexes with Porphyrins and Corroles with Varied Structure

N. N. Semenishyn, S. S. Smola, N. P. Efyushina, N. V. Rusakova

O. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine
Lustdorfska Doroga, 86, Odesa 65080, Ukraine. E-mail: lanthachem@ukr.net

Influence of macrocyclic ligand structure and nature of lanthanide on spectral and luminescent properties of complexes Nd(III), Yb(III), and Lu(III) with substituted porphyrins and corroles is discussed. It was found out that both 4f-radiation and fluorescence of the ligand are characteristic for complexes studied despite the presence of paramagnetic ions in their structure.

Key words: porphyrins, corroles, lanthanides, luminescence, energy transfer.