

СПЕКТРОСКОПИЯ  
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.37;539.19;541.49

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ  
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С ЛЮТЕЦИЕМ

© 2009 г. Р. Т. Кузнецова\*, Е. Г. Ермолина\*, Р. М. Гадиров\*, Г. В. Майер\*,  
Н. Н. Семенишин\*\*, С. А. Журавлев\*\*, Н. В. Русакова\*\*, Ю. В. Коровин\*\*

\* Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

\*\* Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 65080 Одесса, Украина

Поступила в редакцию 24.06.2008 г.

В окончательной редакции 19.12.2008 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики новых производных тетрафенилпорфиринга, имеющих в структуре атом лютеция, в сравнении с наиболее изученными незамещенным тетрафенилпорфирином и его комплексом с цинком. Измерены квантовые выходы люминесценции в жидких и замороженных растворах. Обсуждаются особенности люминесцентных характеристик изученных соединений и перспективы их применения.

PACS: 42.62.FI, 42.70/Hj

ВВЕДЕНИЕ

Набор уникальных характеристик, обусловливающий широкую область применений большого класса тетерапиррольных соединений и их металлокомплексов, дополнился в последние годы еще одним замечательным свойством. В обзоре [1] показано, что при возбуждении электролюминесценции органических молекул в твердых многослойных пленках выход триплетно возбужденных молекул при рекомбинации положительного и отрицательного зарядов увеличивается по сравнению с фотовозбуждением, что определяет возможность использования наряду с электрофлуоресценцией более долгоживущую электрофосфоресценцию. Это позволит увеличить общую эффективность электролюминесценции, расширить область излучения, повысить яркость и энергетический выход органических светоизлучающих устройств (organic light emitting devices – OLED). Известно, что фотолюминесценция производных порфина (порфирины, азапорфирины, фталоцианины) характеризуется высокими выходами интерконверсии с последующей дезактивацией триплетов, что делает их перспективными для использования в качестве электрофосфоров при наличии высоких выходов излучательной дезактивации. Наиболее привлекательными в этом отношении являются, например, палладиевые и платиновые комплексы октаэтилпорфирина (PdOEP, PtOEP), обнаружающие фосфоресценцию не только в твердом состоянии при низких температурах, но и в растворах при комнатной температуре [1–6]. Известна также достаточно длительная ИК люминесценция ряда

редкоземельных ионов ( $\text{Yb}^{+3}$ ,  $\text{Nd}^{+3}$ ), входящих в состав порфириевых комплексов, при этом фосфоресценция органической части комплекса практически полностью потушена [7–10]. Для ряда таких комплексов электрофосфоресценция уже получена [1, 3, 4], другие находятся в стадии изучения.

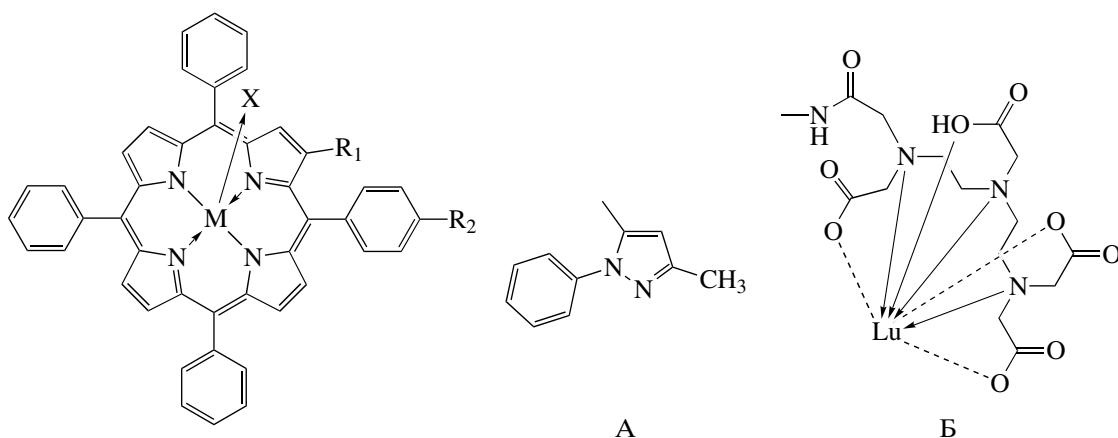
В данной работе приведены результаты исследования люминесцентных характеристик трех производных тетрафенилпорфиринга (ТФП), где в качестве комплексообразующего металла или одного из атомов в заместителе лиганда используется лютеций в сравнении с безметальным тетрафенилпорфирином ( $\text{H}_2\text{TFP}$ ) и комплексом тетрафенилпорфиринга с цинком ( $\text{ZnTFP}$ ).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структурные формулы и обозначения изученных соединений приведены на рис. 1. Соединения синтезированы по методикам, приведенным в [11–13], их чистоту и индивидуальность контролировали методами ТСХ, ПМР2спектроскопии и масс-спектрометрии FAB.

Соединения исследовали в этаноле и хлорформе марки ЧДА. Выбор данных соединений и растворителей позволяет проследить влияние внутримолекулярной структуры и взаимодействий с молекулами растворителя на спектрально-люминесцентные свойства порфириевых молекул.

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Specord M40, люминесцентные характе-



**Рис. 1.** Структурные формулы исследуемых соединений:  $\text{MX} = \text{H}_2$ ,  $\text{R}_1 = \text{H}$ , Б – 1;  $\text{M} = \text{Lu}$ ,  $\text{X} = \text{acac}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$  – 2;  $\text{M} = \text{Lu}$ ,  $\text{X} = \text{acac}$ ,  $\text{R}_1 = \text{A}$ ,  $\text{R}_2 = \text{A}$ ,  $\text{H}_2\text{TФП}$ ;  $\text{MX} = \text{H}_2$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$  –  $\text{H}_2\text{TФП}$ ;  $\text{MX} = \text{Zn}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$  –  $\text{ZnTФП}$ .

ристики в области 590–1000 нм определяли с помощью спектрометров CM2203 Solar (Беларусь) и Cary Eclipse (Varian). Для измерения спектров люминесценции при температуре жидкого азота (77 К) использовали криостат Optistat DN (Oxford Instruments). Спектры фосфоресценции измеряли с временной задержкой 100 мкс от начала возбуждающего импульса длительностью 2–3 мкс в интервалах от 0.1 до 10 мс. Выбор временных интервалов (gate-time) для измерения долгоживущей люминесценции в каждом случае осуществлялся по максимальному сигналу люминесценции и составил для изучаемых растворов 5 мс, кроме специально отмеченных измерений. Криостат позволяет поддерживать одинаковый режим охлаждения ( $\approx 15$  мин) и получать замороженные растворы практически одинаковой прозрачности. Квантовые выходы люминесценции измеряли относительным методом, в качестве стандарта используя раствор  $\text{ZnTФП}$  в этаноле с квантовым выходом флуоресценции 0.03 [14] и квантовым выходом фосфоресценции 0.015 [15]. Относительная погрешность в определении квантового выхода этим методом составляет 10%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения свободного основания **1** и металлокомплексов **2** и **3** мало отличаются от спектров поглощения  $\text{H}_2\text{TФП}$  и  $\text{ZnTФП}$  (таблица). При замене Zn на ацетилацетонат лютения (acacLu) наблюдается незначительный коротковолновый сдвиг  $Q$ -полосы в соединении **2** – 560 нм для  $\text{ZnTФП}$  и 549 нм для acacLuTФП. Полоса Соре при этом также смещается в коротковолновую область на 425 нм для  $\text{ZnTФП}$  и 420 нм для соединения **2** (таблица). Эти смещения объясняются,

по-видимому, индуктивным эффектом незаполненных оболочек  $5d$  Lu по сравнению с полностью заполненной оболочкой  $3d$  в Zn. Введение электронодонорного 3-метил-N-фенилпиразола в одно из  $\beta$ -положений порфиринового цикла (соединение **3**), несколько увеличивающее  $\pi$ -систему лиганда по сравнению с acacLuTФП, приводит к незначительному длинноволновому сдвигу всех полос поглощения (таблица). В хлороформе спектры поглощения **2** и **3** не изменяются по сравнению с этанолом.

Соединение **1** в этаноле, несмотря на сложный заместитель в одном из фенильных циклов, включающий аминогруппу с координированным атомом Lu (рис. 1), имеет типичный для безметаллических порфиринов спектр поглощения, слегка отличающийся по положению полос от спектра  $\text{H}_2\text{TФП}$  небольшим длинноволновым смещением (таблица). Эти спектральные свойства указывают на некоторое увеличение  $\pi$ -системы тетрапиррольного макроцикла в **1** в результате несимметричного замещения. Однако интенсивность полос в электронных спектрах поглощения уменьшается по сравнению с TФП, не только в соединениях **2** и **3**, но и для соединения **1** по сравнению с  $\text{H}_2\text{TФП}$  (таблица). По-видимому, этот эффект связан с высокой атомной массой Lu, который проявляется в длинноволновых полосах лишь индуктивно. В хлороформе полоса Соре испытывает небольшой длинноволновый сдвиг (4–5 нм) по отношению к этанольным растворам,  $Q$ -полосы практически не изменяются.

Флуоресцентные спектры металлокомплексов TФП с Lu в этаноле также незначительно сдвигнуты в коротковолновую область по сравнению  $\text{ZnTФП}$  как при комнатной температуре, так и в замороженных растворах (рис. 2). Коротковолно-

Спектрально-люминесцентные характеристики изученных соединений в этаноле

Соединение	$\lambda_B^{\max}$ ( $\epsilon$ , л/моль см)	$\lambda_{\text{фл}}^{\max}$ , нм	$\Phi_{\text{фл}}$	$\lambda_{\text{фл}}^{\max}$ , нм	$\Phi_{\text{фл}}$	$\lambda_{\text{фосф}}^{\max}$ , нм	$\Phi_{\text{фосф}}$
	$\lambda_Q^{\max}$ ( $\epsilon$ , л/моль см)	$T = 298 \text{ K}$		$T = 298 \text{ K}$			
$\mathbf{H_2TФП}$	415 (400000)	651, 715	0.1 [17]	647, 717	—	859 [16]	$7 \times 10^{-5}$ [16]
	514 (18400)						
	546 (8000)						
	592 (5100)						
	649 (5400)						
	$\mathbf{1}$	417 (93000)	656, 721	0.032	648, 718	0.017	648, 716, 783, 853
	515 (3600)						0.0016
	551 (2200)						
	596 (1100)						
	651 (800)						
$\mathbf{ZnTФП}$	425 (472000)	612, 664	0.03 [14]	599, 655	0.03 [14]	783 [15, 16]	0.015 [15]
	560 (15600)						
	$\mathbf{2}$	420 (132760)	603, 655	0.0032	595, 645	0.008	765, 830
	549 (8930)						0.39
$\mathbf{3}$	427 (156830)	604, 656	0.0032	608, 640	0.008	772, 830	0.30
	552 (9450)						

вый сдвиг спектров в замороженных растворах обусловлен, вероятно, флуоресценцией нерелаксированных сольватов. Квантовый выход флуоресценции соединений **2** и **3** уменьшается на порядок при комнатной температуре и в 4 раза в замороженных растворах по сравнению с  $\text{ZnTФП}$  (таблица). Это согласуется с литературными данными, которые показывают, что замена Zn, например на Pd в качестве комплексообразующего металла в производных порфирина уменьшает квантовый выход флуоресценции в 4 раза [16].

Интенсивная фосфоресценция соединений **2** и **3** в замороженных растворах сдвинута по отношению к фосфоресценции  $\text{ZnTФП}$  также в коротковолновую сторону (рис. 3), причем квантовый выход фосфоресценции в этаноле на порядок выше для комплексов ТФП с Lu по сравнению с  $\text{ZnTФП}$  и еще более увеличивается в хлороформе, составляя 69 и 36% для соединений **2** и **3** соответственно.

Приведенные результаты показывают, что фосфоресцентная способность металлокомплексов ТФП в необескислорожденных твердых (77 K) растворах существенно возрастает при замещении Zn на acacLu, по-видимому, за счет увеличения интерконверсии – триплетные состояния засягаются по механизму как внутреннего, так и внешнего тяжелого атома, причем эти эффекты в данном случае усиливают друг друга.

Флуоресцентные характеристики соединения **1** также близки по спектральному положению к соответствующим характеристикам  $\text{H}_2\text{TФП}$ , не содержащего редкоземельный металл. При возбуждении в одну из  $Q$ -полос соединение  $\text{H}_2\text{TФП}$  в этаноле флуоресцирует при комнатной температуре с двумя максимумами – 651 и 715 нм (таблица), а соединение **1** – 656 и 721 нм. В замороженных растворах полосы сужаются, более заметно проявляется колебательная структура, наблюдается перераспределение интенсивности, а максимумы сдвигаются относительно жидких растворов, как и в случае металлокомплексов, в коротковолновую сторону на 6–8 нм и имеет малую интенсивность по сравнению с другими, более коротковолновыми полосами, проявляющимися в спектре долгоживущего излучения (рис. 4б). Две из них, самые коротковолновые на 648 и 716 нм, совпадают по положению с полосами обычной «быстрой» флуоресценции (рис. 4а), что позволяет отнести их к замедленной флуоресценции (ЗФ) соединения **1**. Незначительная интенсивность «оставшейся» фосфоресценции в области 850 нм, а также близкая к квадратичной зависимость интенсивности ЗФ от концентрации соединения **1** указывают на  $T-T$ -аннигиляционный характер ЗФ *P*-типа в этом случае.

Что касается полосы с максимумом в области 780 нм в спектре долгоживущего излучения, мы

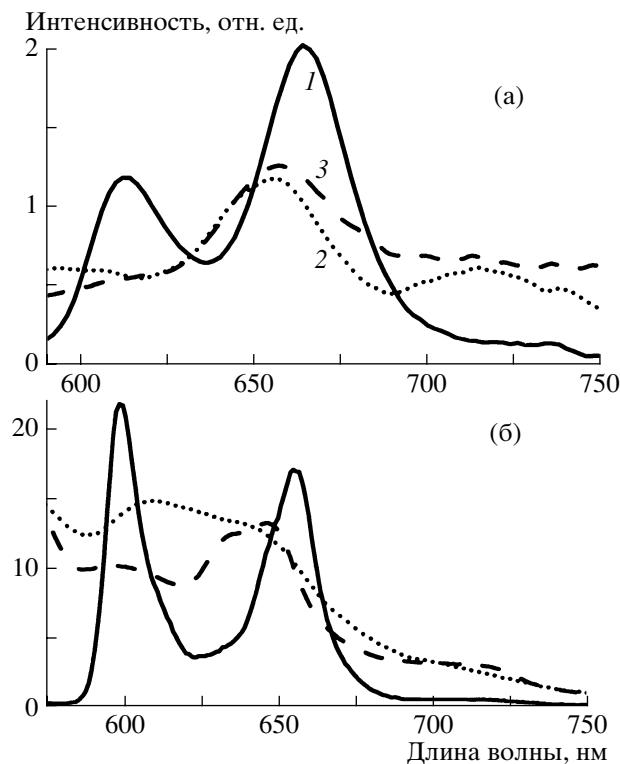


Рис. 2. Спектры флуоресценции в этаноле: ZnTФP – 1, 2 – 2, 3 – 3.  $T = 298$  (а),  $77$  К (б),  $\lambda_{\text{возб}} = 555$  нм.

полагаем, что она принадлежит излучению катионной формы соединения **1**, образующейся в возбужденном состоянии в результате перераспределения электронной плотности и увеличения эффективности присоединения протона к протоноакцепторным центрам, как показано в [17] для производных ТФП. Это предположение подтверждается увеличением интенсивности этой полосы в замороженных растворах с добавлением кислоты HCl ( $I_{780}/I_{850} = 14.3$ , в нейтральном этаноле это соотношение равно 2.3) и ее уменьшением в растворах с добавлением щелочи KOH ( $I_{780}/I_{850} = 1.7$ ). Фосфоресценция нейтральной формы в подкисленных растворах практически исчезает (рис. 4б). Следует отметить, что спектр поглощения покисленного раствора, характеризующийся кривыми 2 на рис. 4б и 4 на рис. 5, соответствует поглощению нейтральной формы соединения **1**, т.е. в основном состоянии **1** в этом растворе катионная форма не образуется. Не образуется фотокатион в подкисленном растворе и во флуоресцентном состоянии **1** при комнатной температуре. Этому, по-видимому, препятствует тепловое движение молекул в жидким растворе (рис. 4а, кривая 3). Замораживание этого же раствора, убирающее тепловое движение, способствует переносу протона от растворителя к протоноакцепторному

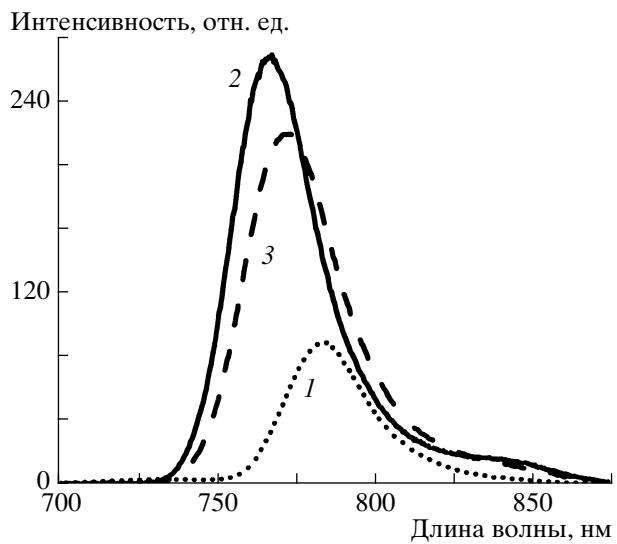
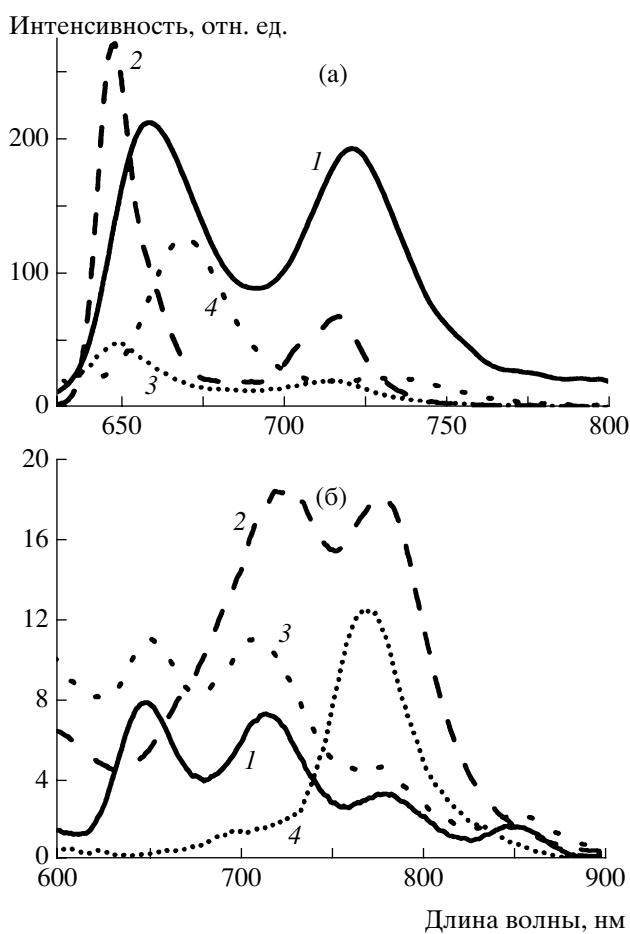


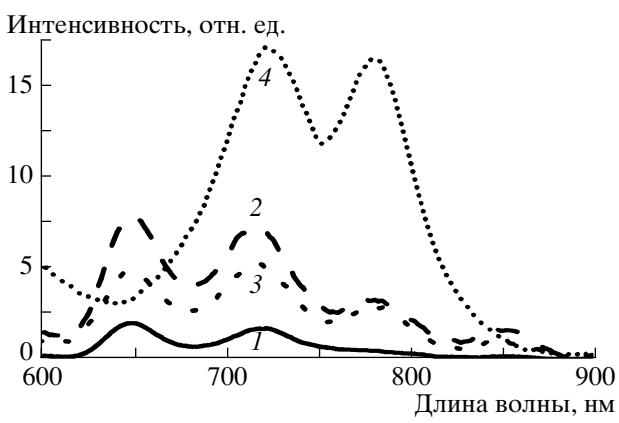
Рис. 3. Спектры фосфоресценции в этаноле: ZnTФP – 1, 2 – 2, 3 – 3. Интенсивность кривых 2 и 3 уменьшена в 5 раз.  $T = 77$  К,  $\lambda_{\text{возб}} = 555$  нм.

центру соединения **1** с характерным сдвигом спектра флуоресценции в сторону катиона (максимумы на 670 и 733 нм, рис. 4а, кривая 4). Следует отметить, что нами ранее было обнаружено облегченное образование фотокатионных форм других органических молекул в твердых средах по сравнению с жидкими растворами [18]. В разбавленных растворах **1** в хлороформе, содержащем микропримеси HCl, где спектры поглощения соединения **1** также соответствуют на 98–99% нейтральной форме, фосфоресценция наблюдается с максимумом на 770–780 нм, что соответствует фосфоресценции фотокатиона соединения **1** в хлороформе (рис. 4б).

На рис. 5 приведены спектральные изменения долгоживущего излучения соединения **1** в этаноле, зарегистрированного с одинаковой задержкой и с разными временными интервалами (gate-time) регистрации сигнала. Видно, что полоса с максимумом на 780 нм несколько «запаздывает» по сравнению с фосфоресценцией нейтральной формы в области 850 нм и ЗФ. Фосфоресценция нейтральной формы на 850 нм не проявляется в подкисленных растворах соединения **1** при изменении времени регистрации (ср. кривую 2 на рис. 4б и кривую 4 на рис. 5). Эти результаты показывают, что в нейтральном замороженном этаноле полоса в области 780 нм принадлежит излучению других центров этого соединения, а именно фосфоресценции фотокатиона, образующегося в возбужденном состоянии **1**. Возможно, что такие свойства соединения **1** связаны с наличием слож-



**Рис. 4.** а—спектры флуоресценции соединения **1** в этаноле: нейтральный раствор — 1, 2; с добавлением  $2 \times 10^{-5}$  моль/л HCl — 3, 4;  $T = 298$  (1, 3), 77 К (2, 4). Б—спектры фосфоресценции соединения **1** в этаноле: нейтральный раствор — 1, с добавлением  $2 \times 10^{-5}$  моль/л HCl — 2, с добавлением  $2 \times 10^{-4}$  моль/л KOH — 3; в хлороформе — 4,  $\lambda_{\text{возб}} = 555$  нм.



**Рис. 5.** Спектры фосфоресценции соединения **1** в этаноле: нейтральный раствор — 1–3, с добавлением  $2 \times 10^{-5}$  моль/л HCl — 4. Время регистрации сигнала (gate-time): 0.5 (1), 5 (2), 10 мс (3, 4).  $\lambda_{\text{возб}} = 555$  нм.

ного заместителя, в котором Lu координирован с гетероатомами кислорода и азота (рис. 1).

Суммарный квантовый выход долгоживущего излучения соединения **1** в области 630–900 нм составляет около 0.2%, т.е. возрастает более чем в 50 раз по сравнению с известным в литературе для H<sub>2</sub>ТФП [16] (таблица). Квантовый выход фосфоресценции фотокатиона в хлороформе с единственной полосой на 770–780 нм также превышает эту величину в H<sub>2</sub>ТФП в 6–7 раз. Довольно низкие значения выхода долгоживущего излучения в **1** по сравнению с соединениями **2** и **3** обусловлены описанными выше фотопроцессами, стимулирующими безызлучательную дезактивацию триплетно-возбужденных молекул соединения **1**. Как показано выше, эти процессы существенно зависят от растворителя и его фазового состояния.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты показывают, что комплексообразование ТФП с лютецием существенно улучшает фосфоресцентную способность соединений как за счет увеличения выхода узкополосной фосфоресценции в металлокомплексах, так и за счет расширения спектральной области долгоживущей люминесценции в соединении **1** за счет особенностей межмолекулярных взаимодействий в возбужденных состояниях. Это делает такие соединения перспективными при изучении электрофосфоресценции в пленках на их основе, особенно с учетом возможности образования заряженных форм при специфических взаимодействиях с окружением.

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 08-02-90003).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Evans R., Douglas P., Winscom Ch. // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. P. 2093.
- Миронов А.Ф. // Рес. Хим. Журн. 2006. № 4. С. 61.
- Tsuboi T./, tanigawa M., Kawami Sh., Tsuji T. // Curr. Appl. Phys. 2005. V. 5. P. 633.
- Wang X., Andersson M., Thompson M., Inganäs O. // Thin Solid Films/ 2004. V. 468. P. 2.
- Eaton K., Douglas B., Douglas P. // Sens. Actuators. B. 2004. V. 97. P. 2.
- Amao Y., Miashita T., Okura I. // Anal. Chim. Acta. 2000. V. 421. P. 167.
- Качура Т.Ф., Севченко А.Н., Соловьев К.Н., Цвирко М.П. .. ДАН СССР. 1974. Т. 217. № 5. С. 1121.
- Korovin Yu., Zhilina Z., Rusakova N., Kuz'min V., Vodzinsky S., Ishkov Yu. // J. Poeph/ Phthal. 2001. V. 5. P. 481.

9. Русакова Н.В., Кулинич В.П., Журавлев С.А., Шапошников Г.П., Лебедева Т.А., Шабанов Е.В., Коровин Ю.В. // ЖПС. 2006. Т. 73. № 5. С. 593.
10. Коровин Ю.В., Кузьмин В.Е., Русакова Н.В., Жилина З.И., Водзинский С.В., Юданова И.В. // Журн. Неорг. Хим. 2003. Т. 48. № 3. С. 489.
11. Ишков Ю.В., Жилина З.И., Бардай С.В., Водзинский С.В. // ЖХОХ. 2004. Т. 40. № 3. С. 461.
12. Wong C.P., Venteicher R.F., Horrocks W., Jr. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 7149.
13. Zhuravlyov S., Rusakova N., Korovin Yu. // J. Alloys Compd. 2008. V. 451. P. 334.
14. Tsvirko M., Stelmakh G., Pyatosin V., Solovyov K., Kachura T., Piskarskas A., Gadonas R. // Chem. Phys. 1986. V. 106. P. 467.
15. Пятосин В.Е., Цвирко М.П. // Опт. И спектр. 1991. Т. 70. В. 2. С. 379.
16. Кузьмицкий В.А., Соловьев К.Н., Цвирко М.П. Спектроскопия и квантовая химия порфиринов // Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение/Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Наука, 1987. 384 с.
17. Савенкова Н.С. Автореферат канд. Дис. Томск, 2007.
18. Кузнецова Р.Т., Майер Г.В., Манекина Ю.А., Тельминов Е.Н., Арабей С.М., Павич Т.А., Соловьев К.Н. // Опт. И спектр. 2008. Т. 104. № 2. С. 223.